

UNIVERSITÉ DE PARIS

—

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1954-1955

SÉRIE U N° 235

# THÈSE

PRÉSENTÉE A LA  
FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR L'OBTENTION  
DU GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

**BJARNE SALVESEN**

*Assistant de Pharmacie chimique à l'Institut de Pharmacie de l'Université d'Oslo*

*Pharmacien de l'Université d'Oslo*

## LA SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION, DANS L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE MÉDICAMENTS SOUFRÉS

*Son utilisation en analyse dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge*

présentée et soutenue le      Juin 1955

Jury : {  
M. M. GUILLOT, Président  
MM. L. DOMANGE } Assesseurs  
J. GUY }

---

CENTRE DE DOCUMENTATION UNIVERSITAIRE

et S. E. D. E. S. réunis

5, Place de la Sorbonne, 5

PARIS - V°

1955



# Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

## ADMINISTRATION

MM. RENÉ FABRE, *Doyen*, C. ✱, ✱ I.  
DELABY, *Assesseur*, O. ✱, ✱ I.  
G. CUVIER, *Secrétaire Général*, ✱ I.  
MM.  
L. JEANDEL, *Secrétaire*, ✱ I. A. QUILLIOT, *Rédacteur*.  
E. BUVAT, *Commis*, ✱ I. M<sup>lle</sup> M. DENNY, *Rédactrice*.  
M<sup>me</sup> M.-L. ESPINASSE, *Rédactrice*, ✱ A.

## PROFESSEURS

|                                          |                                                                   |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| MM. FABRE, C. ✱, ✱ I. ....               | Toxicologie.                                                      |
| DELABY, O. ✱, ✱ I. ....                  | Pharmacie chimique.                                               |
| FLEURY, ✱, ✱ I. ....                     | Chimie biologique.                                                |
| PICON, O. ✱, ✱ I. ....                   | Chimie minérale.                                                  |
| MASCRE, O. ✱, ✱ I. ....                  | Botanique.                                                        |
| JANOT, ✱, ✱ I. ....                      | Pharmacie galénique.                                              |
| CHARONNAT, ✱, ✱ I. ....                  | Chimie organique.                                                 |
| VALETTE, ✱, ✱ I. ....                    | Pharmacodynamie.                                                  |
| BEDEL, ✱, ✱ I. ....                      | Législation, Déontologie et Histoire<br>de la Pharmacie.          |
| PARIS, ✱, ✱ A. ....                      | Histoire naturelle des médicaments<br>simples d'origine végétale. |
| GUILLLOT, ✱, ✱ A. ....                   | Physique.                                                         |
| GAUTIER, ✱, ✱ I. ....                    | Chimie analytique.                                                |
| LAMBIN (M <sup>lle</sup> ), ✱, ✱ I. .... | Microbiologie.                                                    |
| RAOUL, ✱, ✱ A. ....                      | Zoologie appliquée.                                               |
| DOMANGE, ✱, ✱ I. ....                    | } Professeurs à titre personnel.                                  |
| COURTOIS, ✱, ✱ A. ....                   |                                                                   |
| CRÉTÉ, ✱, ✱ A. ....                      |                                                                   |
| CAVIER, ✱, ✱ I. ....                     | } Professeurs sans chaire.                                        |
| MORETTE, ✱, ✱ A. ....                    |                                                                   |
| TRUHAUT, ✱, ✱ I. ....                    |                                                                   |

*Doyen honoraire* : M. RADAIS, C. ✱, ✱ I.

## PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DÉLÉPINE, C. ✱, ✱ I. et LEBEAU, C. ✱, ✱ I., Membres de  
l'Institut.  
BOUGAULT, C. ✱, ✱ I., HÉRISSEY, C. ✱, ✱ I.  
LAUNOY, O. ✱, ✱ I.

## MAITRES DE CONFERENCES

|                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| MM. MOREAU, ✱, ✱ A. .... | Sciences physiques et chimiques. |
| GUY .....                | Sciences physiques et chimiques. |
| GERMAN, ✱, ✱ A. ....     | Sciences naturelles.             |
| PIETTE, ✱, ✱ A. ....     | Sciences naturelles.             |
| QUEVAUVILLER, ✱, ✱ A. .. | Sciences naturelles.             |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                           |                                    |
|---------------------------|------------------------------------|
| MM. CORRIEZ, ✱, ✱ I. .... | Physique.                          |
| HARISPE, ✱, ✱ A. ....     | Chimie générale et pharmaceutique. |
| DEYSSON .....             | Botanique.                         |
| GIRARD, ✱, ✱ A. ....      | Chimie biologique.                 |
| MANGEOT, ✱, ✱ A. ....     | T. P. quatrième année.             |
| RENAULT H., ✱, ✱ A. ....  | Chimie analytique.                 |
| DESIGNES .....            | Microbiologie.                     |
| BORY .....                | Sérologie.                         |
| N .....                   | Biologie animale.                  |

## INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

|                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| MM. GOUTAREL, ✱, ✱ A. .... | Pharmacotechnie galénique. |
| WAROLIN .....              | Pharmacotechnie chimique.  |
| N .....                    | Pharmacodynamie.           |

## BIBLIOTHÈQUE

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| <i>Conservateur</i> .....    | M. GARNIER, ✱, ✱ I             |
| <i>Bibliothécaires</i> ..... | { M <sup>lle</sup> LAVAUD, ✱ I |
|                              | { M <sup>me</sup> KREHMER.     |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41547107\\_0039](https://archive.org/details/IA41547107_0039)

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

A Siri.

A Monsieur L. DOMANGE

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,  
Directeur du Laboratoire National de Contrôle  
des Médicaments,

Qui nous a constamment dirigé au cours de  
notre travail, en hommage avec notre très  
respectueuse gratitude.

A Monsieur M. GUILLOT

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris

Qui nous fait le grand honneur de présider  
la soutenance de cette thèse, notre très  
respectueux hommage.

A Monsieur J. GUY

Maitre de conférences de Sciences Physiques et chimiques  
à la Faculté de Pharmacie de Paris

Qui nous a conseillé au cours de notre tra-  
vail. En hommage avec notre profonde grati-  
tude.

A Monsieur B. SAMDAHL

Professeur de Pharmacie chimique à l'Université d'Oslo

Dont la bienveillance nous a permis d'exécu-  
ter ce travail,

très respectueux hommage.

Dès notre arrivée au Laboratoire National de Contrôle des Médicaments, Monsieur le Professeur DOMANGE nous a chargé de faire une étude systématique des possibilités de la spectrophotométrie d'absorption dans l'analyse des médicaments.

Notre intention était de rassembler un nombre important de courbes d'absorption en collationnant celles déjà publiées et en établissant le plus grand nombre possible de nouvelles de façon à faciliter la tâche des analystes.

Nous avons commencé par parcourir la littérature relative à l'ultra-violet, à nous familiariser avec les techniques et à reproduire certaines expériences décrites.

C'est au cours de ces expériences préliminaires que nous avons eu notre attention attirée par l'action destructrice causée par le cuivre sur certains composés organiques sulfurés même dans des milieux non polaires. La curiosité nous a alors conduit à étudier ce phénomène assez inattendu dans de tels solvants de sorte que notre travail a changé d'orientation.

Cette thèse ne prétend pas avoir épuisé ce sujet, elle se borne à une étude qualitative du phénomène sur un grand nombre de substances soufrées. Toutes nous ont été fournies par l'industrie pharmaceutique française. A tous ceux qui ont répondu si aimablement à notre demande nous présentons nos sincères remerciements.

Nous n'avons pas cependant perdu de vue le premier but visé et nous avons donné des techniques de dosages soit d'une seule substance, soit de plusieurs substances en mélange.

Enfin il nous a paru intéressant d'éprouver les techniques de l'absorption dans l'infrarouge et de voir quel parti on pouvait en tirer. Monsieur le Professeur GUY a bien voulu nous aider de ses conseils. Les résultats obtenus sont très encourageants. Il semble que l'infrarouge soit appelé à prendre une importance très grande en analyse. Une collection de spectres a été rassemblée à la fin de ce travail.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur DOMANGE qui nous a accueilli dans son laboratoire avec beaucoup de bienveillance. Il n'a jamais cessé de nous guider, mettant à notre disposition sa grande expérience scientifique. Qu'il soit assuré de notre profonde et respectueuse reconnaissance.

Nous remercions respectueusement Monsieur le Professeur GUILLIOT d'avoir bien voulu présider le Jury de cette thèse.

Nous exprimons également notre grande reconnaissance à Monsieur le Professeur GUY qui a bien voulu nous aider dans la partie de notre thèse traitant de l'infrarouge. Nous sommes heureux de le voir figurer parmi les membres du Jury d'examen et tenons à l'assurer de notre profonde gratitude.

Nous ajoutons nos remerciements à Monsieur H. HESPEL qui a bien voulu avec une complaisance sans défaillance enregistrer nos spectres infrarouges.

Nous n'oublions pas tous nos camarades du Laboratoire National de Contrôle des Médicaments pour lesquels nous avons la plus grande amitié. Grâce à eux notre tâche a été grandement facilitée. Nous tenons à les assurer tous de notre affectueuse gratitude.

Nous sommes très heureux d'exprimer nos remerciements à Monsieur B.SAMDAHL, Professeur de Pharmacie chimique à l'Université d'OSLO. Grâce à lui nous avons pu effectuer ce stage de perfectionnement. C'est sur ses conseils que nous sommes venu en France. Comme lui-même nous en emporterons de beaux souvenirs.

Pendant notre séjour à Paris nous avons pu apprécier le rôle important que joue actuellement la France sur le plan scientifique et humain. Nous n'oublions jamais ce milieu intellectuel créateur de l'Université de Paris ni l'esprit et les qualités des savants français. Lorsque nous aurons regagné la Norvège, nous nous souviendrons toujours avec émotion des amitiés que nous avons pu nouer en France, plus spécialement avec nos compagnons de la Faculté de Pharmacie de Paris.



1<sup>ère</sup> PARTIE

---

SPECTROPHOTOMÉTRIE  
DANS L'ULTRAVIOLET

---

## GENERALITES SUR LA SPECTROPHOTOMETRIE

La spectrophotométrie repose sur les lois de LAMBERT (BOUGUER) - BEER relatives à l'absorption de radiations électromagnétiques par un milieu homogène. Le plus souvent on travaille avec des solutions. C'est pour cela que nous ne considérerons ici que les phénomènes concernant cet aspect de la spectrophotométrie.

Lorsqu'une radiation électromagnétique traverse une solution absorbante, on constate à la sortie de la cuve l'existence d'une radiation de même longueur d'onde, mais possédant une intensité inférieure ou au plus égale à celle de l'énergie incidente. Une partie de la radiation a été absorbée et une autre réfléchie par les parois des cuves. En général la quantité réfléchie peut être négligée. Les valeurs de l'énergie incidente et de l'énergie transmise permettent de calculer la quantité de substance étudiée mise en solution.

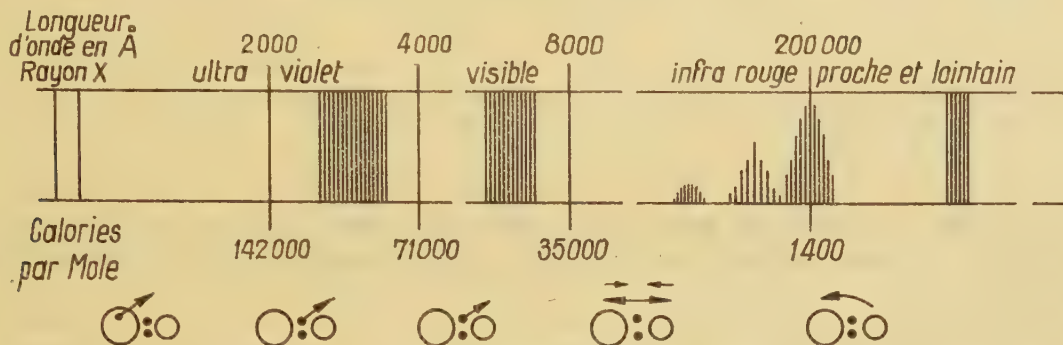
L'examen de la lumière transmise à diverses longueurs d'onde permet d'établir ce que l'on appelle la courbe d'absorption, véritable fiche d'identification de la substance étudiée mise en solution.

Pour effectuer une analyse spectrophotométrique il faut :

- une source stable fournissant l'énergie lumineuse désirable, visible, ultraviolette ou infrarouge;
- un ensemble de prismes et de miroirs permettant d'isoler des bandes spectrales aussi étroites que possible. L'idéal étant de réaliser des bandes infiniment étroites correspondant pratiquement à une seule longueur d'onde.
- des cuves transparentes dans la zone des radiations étudiées et destinées à contenir les solutions;
- un appareil récepteur permettant la transformation de l'énergie transmise en énergie électrique permettant sa mesure.

## NATURE DE L'ABSORPTION

L'absorption est produite par le passage de la molécule étudiée d'un niveau énergétique quantifié à un autre. La figure, après Mellon (1) et Daniels (2), montre les différents types de spectres. Au-dessous sont indiqués les changements correspondants produits par l'absorption de l'énergie électromagnétique. Les points noirs représentent des électrons, les cercles les atomes de la molécule.



L'absorption dans l'infrarouge éloigné produit une modification de l'état de rotation de la molécule comme il est indiqué à droite. Dans le proche et le moyen infrarouge (du visible jusqu'à  $30 \mu$  environ) les photons absorbés modifient simultanément l'état de vibration et l'état de rotation de la molécule. Dans le visible et surtout dans la région ultraviolette l'absorption entraîne une modification de l'état électronique éventuellement accompagnée de changements de l'état de vibration-rotation.

## LES LOIS D'ABSORPTION ET LES RELATIONS QUI EN DECOULENT

Dans la littérature on rencontre diverses façons d'exprimer les résultats. Nous avons adopté les symboles suivants :

$T$  transmission =  $\frac{I}{I_0}$  (Transmittancy)  $I_0$  est l'énergie incidente,

$I$  l'énergie transmise.

$A$  absorption ou densité optique =  $\log \frac{I_0}{I}$  (équivalent à  $E$  extinction) (Absorbancy).

$b$  épaisseur de la cuve, ou  $e$ .

$c$  concentration en g par litre.

$c_1$  concentration en mol. g. par litre.

M masse moléculaire.

K coefficient d'extinction spécifique (conc. en g par litre) (Absorbancy index).

$\bar{\epsilon}$  coefficient d'extinction moléculaire (conc. en mol. g. par litre) (Molar absorbancy index).

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$  coefficient d'extinction pour une solution contenant 1% du corps sous 1 cm d'épaisseur.

La loi de LAMBERT nous apprend que l'absorption est proportionnelle à l'épaisseur et la loi de BEER qu'elle est proportionnelle à la concentration du corps absorbant.

La loi complète de LAMBERT-BEER nous donne

$$\frac{I}{I_0} = T = 10^{-K.b.c} = 10^{-A} \quad (1)$$

En utilisant les logarithmes décimaux on peut écrire

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K.b.c. = \bar{\epsilon}.b.\frac{c}{M} \quad (2)$$

d'où l'on tire

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{b.c} \cdot M \quad K = \frac{A}{b.c} \quad (3)$$

$$\text{et} \quad \bar{\epsilon} = K.M$$

En général la grandeur mesurée est la transmission  $T = \frac{I}{I_0}$   $I_0$  correspond à l'énergie traversant la cuve remplie du solvant pur. On pose presque toujours  $I_0 = 100$ ,  $I$  étant l'énergie transmise. On a ainsi  $T = \frac{I}{100}$ . Lors des dosages quantitatifs la loi logarithmique de l'absorption (2) permet d'obtenir la concentration

$$c = \frac{A}{K.b} = \frac{A}{\bar{\epsilon}.b} \cdot M \quad (4)$$

Pour effectuer un dosage on pèse une certaine quantité du corps pur, on la dissout dans un volume donné et on détermine la transmission (T) ou l'absorption (A) à la longueur d'onde choisie. A l'aide de l'expression (3) on calcule K ou  $\epsilon$  si la loi de BEER est observée. On peut ensuite procéder à un dosage du corps dans une solution inconnue par l'expression (4). On utilise souvent le symbole  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ , qui est le coefficient d'extinction pour une solution à 1% placée dans une cuve de 1 cm d'épaisseur.

On a les relations

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 10 K = 10 \frac{A}{b \cdot c} \quad A = E_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10} \cdot c_1 \cdot b$$

En analyse qualitative le spectre d'un corps est important parce que des substances différentes absorbent des quantités différentes d'énergie dans les diverses parties du spectre. Le spectre devient donc une propriété analytique qualitative fondamentale. Ce spectre est figuré par la courbe qui représente l'absorption, ou la transmission ou toutes autres grandeurs en fonction de la longueur d'onde. Lorsqu'on a mesuré, pour un corps en solution, les transmissions à diverses longueurs d'onde, on procède à la représentation graphique des résultats.

On peut procéder de différentes manières pour tracer les courbes. Les ordonnées correspondant à l'absorption peuvent être T, 100 T, log T, A, log A,  $\epsilon$ , log  $\epsilon$ . En abscisses sont portées soit les longueurs d'onde en  $m\mu$  ou en  $\text{\AA}$ , soit les fréquences exprimées en fresnels, ou les nombres d'onde  $\frac{1}{\lambda}$  exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . Les courbes de T sont inverses de celles de A, les maxima des premières courbes représentent les minima des dernières et vice versa. Pour l'analyse qualitative il vaut mieux adopter la représentation en log  $\epsilon$ . Dans ce cas toutes les courbes obtenues sont identiques pour un même corps pris à différentes concentrations. Si l'on veut procéder à une analyse qualitative on trace une courbe du corps inconnu sur papier millimétré, transparent, semi-logarithmique et on la compare avec des courbes de corps connus. L'identité des courbes est une forte présomption d'identité des corps étudiés. Si l'on désire une certitude plus grande on prépare les mêmes dérivés du corps connu et du corps inconnu puis on trace les spectres. L'identité des courbes constitue une probabilité assez grande pour que les deux corps initiaux soient les mêmes. Dans la plupart de nos essais sur la décomposition catalytique par le cuivre nous avons utilisé la représentation en A et  $\lambda$ , parce qu'alors ce ne sont pas les valeurs exactes de log  $\epsilon$  qui nous intéressent mais les variations de A, c'est-à-dire de la concentration pendant la catalyse.

Plus loin nous avons représenté, en vue de faciliter l'identification, des courbes représentant log  $\epsilon$  en fonction de c.

## CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE

Lorsqu'une solution suit la loi de BEER-LAMBERT à toutes les longueurs d'onde, le choix de la longueur d'onde à laquelle seront effectuées les mesures conduisant au dosage est théoriquement indifférent. Cependant certains facteurs ont une influence sur ce choix. Ce sont entre autres la connaissance exacte de la longueur d'onde utilisée, la résolution de l'appareil, les erreurs dans les mesures de l'absorption, l'influence du pH, etc...

C'est ainsi qu'on devra éviter de travailler dans une partie spectrale où la pente de la courbe d'absorption est très grande; sinon une petite erreur sur la longueur d'onde conduira alors à une erreur importante dans l'appréciation de l'absorption.

Le coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  qu'on utilise dans un dosage est toujours le coefficient moyen de la bande spectrale isolée par l'appareil. Si cette bande est large et qu'on opère dans une région spectrale où ce coefficient change rapidement des erreurs importantes peuvent se produire. Au contraire les erreurs de ce genre seront réduites si l'on travaille dans les régions des maximums et des minimums.

Pour pouvoir doser les solutions les plus diluées, il est désirable que  $\epsilon$  soit aussi grand que possible. On se placera donc si possible au plus fort maximum. Souvent pourtant il faudra opérer dans des régions spectrales où les effets néfastes des impuretés ou de teintes parasites sont les plus réduites, ou opérer en un point isosbestique (voir p. 13) ou dans la région où la cellule photoélectrique est la plus sensible.

La concentration utilisée est choisie de telle sorte qu'on ait des transmissions comprises entre 15 et 60%.

Par suite de toutes les erreurs qui risquent d'être incluses dans les valeurs de  $\epsilon$ , un analyste averti ne doit pas trop se fier aux chiffres trouvés dans la littérature, mais construire si possible sa propre courbe d'étalonnage dans les conditions particulières du dosage réalisé.

## DETERMINATION DE DEUX SUBSTANCES PRESENTES SIMULTANEMENT DANS LA MEME SOLUTION

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que le cas de la solution d'un seul corps. Lorsque l'on veut doser deux corps simultanément présents dans la même solution, on établit les spectres des deux corps pris isolément, on cherche ensuite deux longueurs d'onde qui donnent les meilleures conditions d'analyse. Si la loi de BEER est valable, les absorptions sont additives, l'absorption du mélange est égale à la somme des absorptions de chacun des corps. Il faut naturellement vérifier que la loi de BEER-LAMBERT est valable pour les deux longueurs d'onde choisies.

Les conditions idéales sont celles pour lesquelles, à l'une des longueurs d'onde choisie, l'un des corps présente un maximum d'absorption et l'autre corps une absorption nulle ou tout au moins faible et que l'inverse se produise à l'autre longueur d'onde.

Si les conditions idéales ne sont pas réalisées on se contente de choisir deux longueurs d'onde pour lesquelles les différences entre les absorptions sont les plus grandes.

On trouve les concentrations en résolvant les deux équations.

$$c_a(\epsilon)_{a\lambda_1} + c_b(\epsilon)_{b\lambda_1} = A\lambda_1$$

$$c_a(\epsilon)_{a\lambda_2} + c_b(\epsilon)_{b\lambda_2} = B\lambda_2$$

dans lesquelles  $c_a$  et  $c_b$  sont les concentrations moléculaires des corps a et b,  $\epsilon_{a\lambda_1}$ ,  $\epsilon_{a\lambda_2}$ ,  $\epsilon_{b\lambda_1}$ ,  $\epsilon_{b\lambda_2}$  les coefficients d'extinction moléculaires correspondant aux deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'épaisseur b de la cuve est supposée égale à 1 cm.

#### VALIDITE DE LA LOI DE LAMBERT-BEER

On n'a pas encore trouvé d'exceptions à la loi de LAMBERT pour les systèmes homogènes. Par contre les exceptions à la loi de BEER ne sont pas rares et sont souvent importantes. En particulier la loi n'est valable que pour des solutions diluées. Pour celles-ci même la loi peut ne pas être observée à cause des facteurs suivants.

- 1° - Causes chimiques, telles que précipitation, formation de complexes, dissociation, présence de deux ou plusieurs ions différents, action des substances étrangères.
- 2° - Causes instrumentales, telles que la largeur de la fente, c'est-à-dire la largeur de la bande passante spectrale.

Mais même dans le cas où la loi de BEER n'est pas suivie on peut procéder à un dosage. On construit alors une courbe absorption-concentration. On obtient une ligne droite lorsque la loi est respectée. Sinon la courbe forme un S. Les concentrations les plus fortes et les plus basses montrent des déviations à la loi. On peut alors obtenir les concentrations inconnues par une méthode graphique en utilisant de préférence la partie rectiligne de la courbe

correspondant à une zone de concentrations souvent assez étroite.

Dans quelques publications de spectrophotométrie il manque souvent d'importantes précisions. On doit toujours préciser les conditions opératoires, telles que origine et pureté du corps étudié, mise en solution, résolution spectrale etc.

Nous allons développer maintenant quelques points importants.

#### FACTEURS IMPORTANTS EN SPECTROPHOTOMETRIE

Solvant. Le spectre d'un corps varie souvent de façon importante avec le solvant utilisé. Dans les solvants non polaires les spectres sont en général plus détaillés et plus nuancés que dans les solvants polaires. La figure 4 montre l'influence du solvant sur le spectre du pentothal acide. Le maximum glisse vers les longueurs d'onde plus courtes sans changer de forme en passant de l'eau à un solvant inerte comme le cyclohexane. C'est un effet hypsochrome. L'inverse étant un effet bathochrome. Il faut à ce sujet attirer l'attention sur un fait important déjà signalé et que nous avons souvent eu l'occasion de vérifier. La présence d'une trace de solvant polaire dans un solvant non polaire conduit à un spectre analogue à celui que l'on aurait avec le solvant polaire seul.

Notons encore que la structure détaillée disparaît souvent en passant d'un solvant non polaire à un solvant polaire.

Influence du pH. Dans l'eau et d'autres solvants polaires le pH de la solution joue un rôle extrêmement important. Les figures 1, 2 et 3 montrent l'influence du pH sur les spectres du Pentothal, de l'hexobarbital sodique, du gardénal et du véronal dans l'eau. On voit que plusieurs courbes passent par des points fixes. Ce sont des points isosbestiques.

Si l'on veut procéder à un dosage dans l'eau d'une substance donnée dont le spectre change avec le pH, sans contrôler ce dernier, il faut se placer aux longueurs d'onde correspondant aux points isosbestiques. Malheureusement ces points se trouvent souvent dans une région du spectre où l'absorption change rapidement. Dans nos essais sur la catalyse nous avons fréquemment rencontré des points fixes.

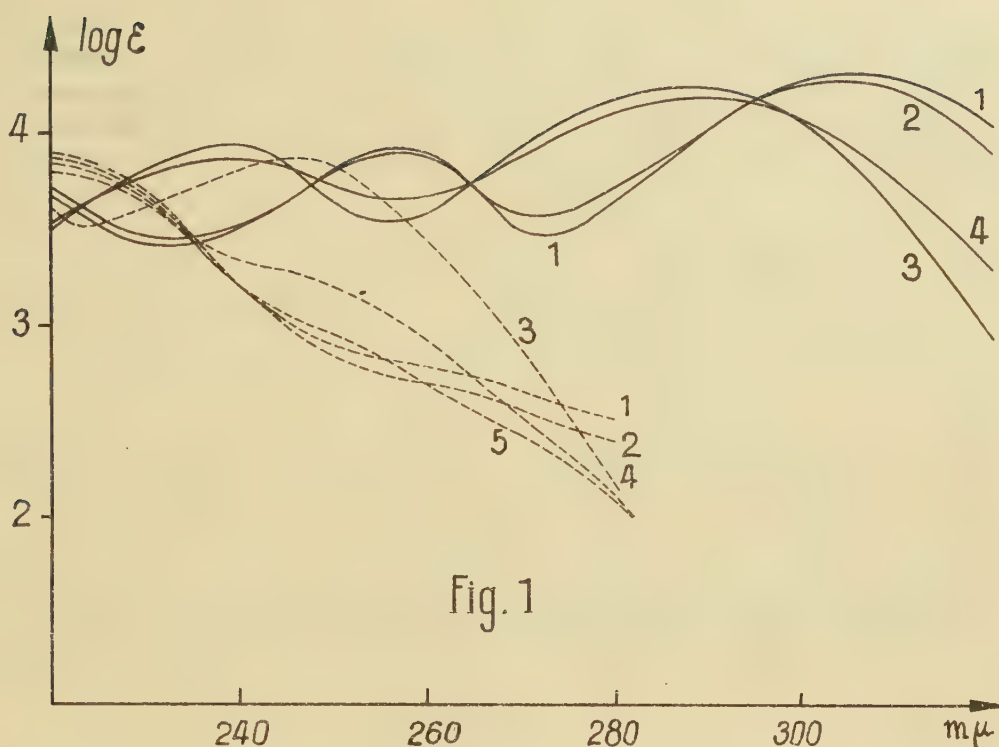


Fig. 1

Influence du pH. Solvant : eau

Courbes en traits pleins : Penthiobarbital sodique (Pentothal). (1) pH 10,63 (2) pH 11,38 (3) pH 6,50 et (4) pH 6,98.

Points isosbestiques à : 224 mμ log ε = 3,60 . 263 mμ log ε = 3,84 . 296 mμ log ε = 4,28 .

En traits pointillés : Hexobarbital sodique. (1) pH 6,75 (2) (acide) pH 5,45. (3) pH 10,71. (4) pH 7,60 et (5) pH 7,15.

Point isosbestique à : 230 mμ log ε = 3,68 .

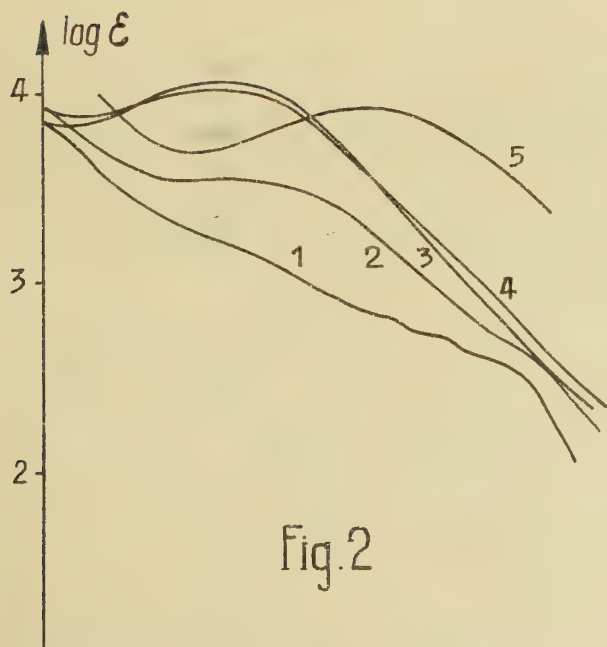


Fig. 2

Influence du pH. Solvant : eau

Phénobarbital. (1) pH 2,46. (2) pH 6,40. (3) pH 10,40. (4) pH 11,20 et (5) NaOH N/1.

Pour les solutions alcalines deux points isosbestiques à :

229 mμ log ε = 3,87

250 mμ log ε = 3,85

La courbe (1) est très proche de la courbe du phénobarbital dans l'alcool isopropylique.

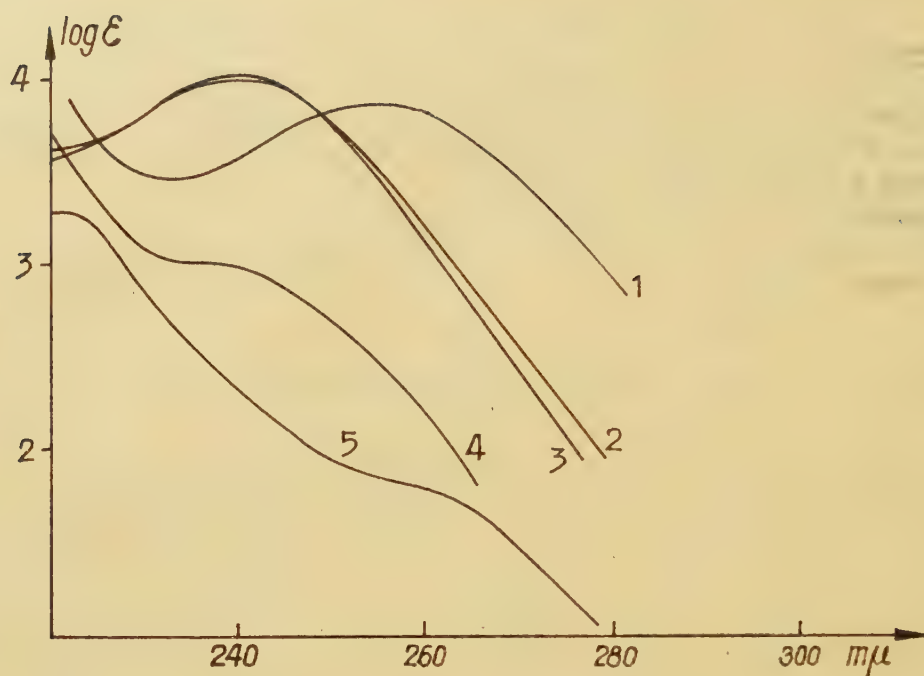


Fig. 3

Influence du pH. Barbitol. Solvant: eau.

(1) NaOH N/1. (2) pH 11,35. (3) pH. 10,4  
(4) pH 6,95 et (5) pH 2,48.

Pour les solutions alcalines deux points isosbestiques

à 225 mμ  $\log \epsilon = 3,71$   
249 mμ  $\log \epsilon = 3,81$

La courbe (5) est semblable à celle obtenue dans l'alcool isopropylique.

Température. La courbe d'absorption dépend parfois de la température. C'est ainsi que dans certains cas si l'on établit le spectre d'une solution à 20° on obtient avec la même solution une courbe qui diffère de celle obtenue à 50°. Si ensuite on refroidit la solution de 50° à 20° on obtient une courbe d'absorption identique à la première. Dans ce cas on a affaire à une transformation réversible. Parfois également le changement d'absorption avec la température peut être dû à une dépolymérisation et dans ces conditions l'effet d'une élévation de température peut produire le même changement qu'une augmentation de la dilution. Dans les deux cas on obtient une forme monomoléculaire. D'autre part quelques solutions présentent un effet irréversible et alors la courbe d'absorption obtenue à une température plus élevée ne revient pas à sa forme primitive après retour à la température initiale. Au cas où il faut chauffer pour dissoudre un corps, il est recommandé de préparer une solution plus concentrée que celle que l'on veut obtenir, puis de la diluer et d'abandonner les solutions diluées au moins 24 heures avant de faire des mesures.

autres causes d'erreurs. Si l'on veut effectuer le dosage d'une substance qui ne possède pas d'absorption par elle-même il est souvent possible, par un processus chimique, d'aboutir à un composé présentant un spectre utilisable. Il est alors indispensable de vérifier que la transformation chimique est complète et que l'on a ajouté des quantités de réactifs suffisantes pour achever la transformation.

Les réactifs doivent naturellement être purs. La présence d'impuretés peut avoir des conséquences néfastes importantes. Des ions minéraux tels que  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  conduisent souvent à la formation de complexes.

Dans les cas où l'on procède à un dosage dans l'eau à un pH fixé, la courbe d'absorption peut être modifiée par la présence du tampon.

Parfois également des composés peu stables sont détruits par les radiations, particulièrement l'ultraviolet. Les spectrophotomètres dans lesquels la solution est exposée à toute la radiation de la source, introduisent une erreur plus grande que les spectrophotomètres qui envoient uniquement une radiation presque monochromatique à travers la solution.

#### POINTS FIXES. POINTS ISOSBESTIQUES

Nous avons signalé l'existence de points fixes lors de l'étude de l'influence de pH.

Dans MELLON, Analytical Absorption Spectroscopy, John Wiley, NY., on peut lire page 318 :

"Le terme point isosbestique est appliqué à toute longueur d'onde pour laquelle les coefficients d'extinction sont les mêmes pour deux substances qui peuvent se transformer réversiblement l'une dans l'autre, comme dans l'activité des ions hydrogènes, le potentiel redox ou les équilibres de tautométrie."

Cette propriété peut exister dans des solutions renfermant plus de deux substances.

Considérons la réaction



dans laquelle  $m_1$  molécules de  $M_1$ ,  $m_2$  molécules de  $M_2$  ....disparaissent pendant que  $n_1$  molécules de  $N_1$ ,  $n_2$  molécules de  $N_2$  ..... apparaissent.

Soient  $\epsilon_{M_1}$ ,  $\epsilon_{M_2}$ , ...  $\epsilon_{N_1}$ ,  $\epsilon_{N_2}$ , ..... les coefficients d'extinction moléculaire correspondant.

Rappelons que  $\epsilon$  est l'absorption dans une cuve de 1 cm d'épaisseur d'une solution renfermant une molécule gramme par litre. S'il y a  $m$  molécules par litre, l'absorption devient  $\epsilon \cdot m$ .

Il y aura point fixe c'est-à-dire constance de l'absorption, aux longueurs d'onde pour lesquelles la somme des absorptions des molécules qui disparaissent est égale à la somme des absorptions des molécules qui apparaissent c'est-à-dire lorsque

$$\epsilon_{M_1} \cdot m_1 + \epsilon_{M_2} \cdot m_2 + \dots = \epsilon_{N_1} \cdot n_1 + \epsilon_{N_2} \cdot n_2 + \dots$$

$\epsilon$  étant une fonction de  $\lambda$ . Les valeurs de  $\lambda$  donnant les points fixes sont les solutions de l'équation précédente.

La propriété est donc générale et le cas de deux espèces de molécules n'est qu'un cas particulier.

Le fait qu'il y ait des points isosbestiques montre que les produits formés au deuxième membre de l'équation sont stables dans les conditions de l'expérience et que seule cette réaction se produit. Si les produits formés n'étaient pas stables il faudrait que leur décomposition se fasse de telle sorte qu'il apparaisse dans les courbes d'absorption des points isosbestiques aux mêmes longueurs d'onde que précédemment. Une telle éventualité a une probabilité certainement très faible de se produire.

#### QUALITE DU MATERIEL

Une constante importante de tout spectrophotomètre est la largeur de la bande spectrale de travail. La largeur de la bande passante est en général donnée à l'aide d'un abaque livré avec chaque appareil, en fonction d'une part de la largeur de fente utilisée et d'autre part de la longueur d'onde. Le spectre utilisé transmis par une fente d'une largeur constante donnée, varie avec la longueur d'onde. Dans le visible la bande spectrale transmise est beaucoup plus grande que dans l'ultraviolet. Il faut alors continuellement diminuer la fente en passant des courtes longueurs d'onde aux plus grandes longueurs d'onde, afin d'obtenir la même pureté spectrale de la bande passante. Des bandes spectrales infiniment étroites donnent des conditions idéales. Dans ce cas la courbe d'absorption obtenue représente exactement l'absorption en fonction de la longueur d'onde. En général les meilleurs appareils n'isolent que des bandes spectrales d'une largeur de 0,5 à 1,5  $\mu$  dans la région 220 - 995  $\mu$ .

Des erreurs importantes peuvent également se produire si l'échelle des longueurs d'onde est mal calée. On doit vérifier l'échelle des longueurs d'onde à

l'aide de lampes fournissant des raies spectrales, en se servant par exemple d'une lampe à vapeur de mercure, etc.. On utilise une fente très étroite et on tourne légèrement le cadran des longueurs d'onde de part et d'autre de la ligne spectrale choisie. La position exacte de l'échelle des longueurs d'onde correspond au maximum de déviation du galvanomètre.

L'échelle photométrique peut être contrôlée à l'aide de standards de verre ou de grilles d'absorption connue, ou avec des solutions soigneusement préparées et standardisées telles que des solutions de sulfate de cuivre, de chromate de potassium et de sulfate de cobalt ammonium. On peut aussi comparer le photomètre utilisé à un autre appareil déjà vérifié tant pour les longueurs d'onde que pour l'absorption.

Il faut que les cuves soient appariées. On les contrôle dans toute la région spectrale en les comparant une fois remplies de solvant. L'épaisseur doit être vérifiée. Elles doivent toujours être manipulées avec soin. On peut les laver à l'acide nitrique dilué chaud, puis plusieurs fois à l'eau distillée, enfin à l'alcool à 96°. Elles sont ensuite conservées dans un exciccateur. On contrôle leur absorption de temps en temps, à travers toute la région spectrale.

---

#### APPAREILLAGE ET SOLVANTS UTILISES AU COURS DE CE TRAVAIL

##### Appareillage

Le Spectrophotomètre utilisé a été le spectrophotomètre Jobin et Yvon 2000-10.000 Å. Il est caractérisé par une partie optique en quartz formant monochromateur. Les longueurs d'ondes sont lues sur un cadran spiralé. La substance est placée à la sortie du monochromateur, ce qui réduit les destructions possibles par le rayonnement. Deux fentes sont prévues l'une à l'entrée, l'autre à la sortie du monochromateur. L'alimentation est entièrement réalisée sur le secteur. Les transmissions et absorptions sont lues sur un galvanomètre sensible à déviation. La bande passante est donnée à l'aide d'un abaque en fonction des largeurs de fente utilisées. Nous avons toujours travaillé avec la bande la plus étroite possible.

Contrôle du cadran des longueurs d'onde. On a contrôlé l'exactitude du cadran à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| Chiffres trouvés<br>m $\mu$ | Chiffres exacts<br>d'après Mellon (1)<br>m $\mu$ | Fente<br>mm |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|-------------|
| 239,80                      | 239,95                                           | 3/100       |
| 265,2                       | 265,3                                            | 3/100       |
| 280,1                       | 280,40                                           | 1/100       |
| 302,2                       | 302,25                                           | 0,5/100     |
| 312,8                       | 312,57                                           | 0,5/100     |
| 313,3                       | 313,16                                           | 0,5/100     |
| 365,0                       | 365,01                                           | 0,25/100    |
| 578,0                       | 578,0                                            | 0,25/100    |

On observe quelques petits écarts vers 280 m $\mu$  et 312 m $\mu$ . Ces écarts sont pratiquement négligeables pour nos recherches.

Contrôle périodique de la mesure de la transmission. Une lame de verre, tenue très propre donne 50% de transmission à 315,7 m $\mu$ . Un examen périodique de la lame montre que la réponse de l'appareil est constante.

Cuves. Nous avons utilisé soit des cuves à section carrée en silice de 10<sup>mm</sup>, soit des cuves à galets de quartz maintenus écartés par des anneaux de laiton doré, soit des cuves à galets de quartz à épaisseur réglable par utilisation d'anneaux de verre de dimension variée.

Les cuves ont été appariées et les écarts notés s'il y avait lieu.

## SOLVANTS

Les solvants utilisés ont été l'eau, l'alcool isopropylique, le cyclohexane, l'éther de pétrole.

L'eau utilisée était de l'eau bidistillée. Les autres solvants ont été purifiés soigneusement.

Cyclohexane. L'élimination du benzène, fort gênant, a été réalisée selon les indications de Lothian (3) par sulfonation du benzène. La purification est suivie spectrographiquement jusqu'à disparition des raies du benzène.

Dans une ampoule à décanter de 2 litres munie d'un bouchon rodé et dont le robinet, après dégraissage soigneux au cyclohexane, a été enduit d'acide sulfurique, on agite 1 litre de cyclohexane avec chaque fois 200 cm<sup>3</sup> d'oléum à 10 p. 100 d'anhydride sulfurique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus goudronnement. Il est intéressant de vérifier que la sulfonation du benzène est complète. On prélève donc un peu de cyclohexane, le lave comme indiqué ci-dessous et procède à l'essai spectrographique. Si la présence de benzène est encore reconnue, de nouveaux lavages sulfuriques sont pratiqués. L'opération précédente achevée, on lave soigneusement à l'eau distillée, puis avec une solution alcaline diluée, par exemple trois fois avec une solution de carbonate de sodium. On agite ensuite durant plusieurs heures avec 200 cm<sup>3</sup> de permanganate de potassium à 5 p. 100. Le cyclohexane est décanté et lavé à l'eau. Enfin, on sèche sur chaux ou sur chlorure de calcium récemment fondu, et distille à 81,4°C. Les dernières traces d'eau peuvent être éliminées par distillation sur sodium. La congélation fractionnée a été préconisée dans ce cas, pour éviter des impuretés pouvant provenir du sodium.

Le tableau ci-dessous montre une parfaite transparence jusqu'à 240 mμ et relativement faible jusqu'à 230 mμ. (Comparaison avec une cuve vide).

| $\lambda$<br>(en mμ) | A             | Fente<br>(en $\frac{1}{100}$ mm) |
|----------------------|---------------|----------------------------------|
| 220                  | 0,270 (0,269) | 162 (163)                        |
| 225                  | 0,153 (0,152) | 106 (107)                        |
| 230                  | 0,075 (0,075) | 79 ( 79)                         |
| 235                  | 0,029         | 65 (65 )                         |
| 240                  | 0,000         | 55                               |
| 245                  | -0,014        | 47                               |
| 250                  | -0,020        | 42                               |
| 260                  | -0,025        | 35                               |
| 270                  | -0,025        | 30                               |
| 280                  | -0,025        | 27                               |
| 290                  | -0,028        | 25                               |
| 300                  | -0,030        | 23                               |
| 310                  | -0,028        | 21                               |
| 320                  | -0,028        | 20                               |
| 330                  | -0,030        | 19                               |
| 340                  | -0,031        | 19                               |
| 350                  | -0,032        | 18                               |

Les valeurs négatives s'expliquent par des phénomènes de réflexion produits sur les faces de la cuve vide.

Ether de pétrole. Ce solvant a été purifié suivant le procédé indiqué par Castille et Henri pour l'hexane (4).

L'hexane normal exempt de ses isomères à chaîne ramifiée, doit être préparé synthétiquement, par exemple par réaction de Wurtz sur un halogénure de n-propyle. Comme solvant de spectrographie on se contente d'une fraction 65° - 70° de l'essence lavée à l'acide sulfurique. On ne cherche généralement pas à se débarrasser totalement des isomères. La purification décrite par Castille et Henri est satisfaisante (4).

Deux litres d'hexane brut sont additionnés de 300 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique monohydraté. Après douze heures de forte agitation, on décante l'hexane et agite de nouveau avec une portion fraîche d'acide pendant une journée. On répète la même opération une troisième fois, puis remplace l'acide sulfurique monohydraté par de l'acide sulfurique concentré et pur à 66° B. On agite encore pendant douze heures. L'hexane obtenu est lavé deux fois avec de l'eau distillée, décanté et agité successivement avec 300 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude à 10 p. 100, 300 cm<sup>3</sup> d'une solution composée de 200 cm<sup>3</sup> de solution normale de permanganate de potassium et 100 cm<sup>3</sup> de solution de soude à 10 p. 100. On procède à un dernier lavage avec 300 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 200 cm<sup>3</sup> de solution normale de permanganate de potassium et 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 10 p. 100. Chaque agitation doit durer douze heures.

L'hexane purifié est décanté, lavé plusieurs fois à l'eau, distillé, séché sur sodium en fils, enfin redistillé en appareil rodé.

L'éther de pétrole obtenu entre 41° - 60° C n'absorbe pratiquement pas de 320 à 214 mμ.

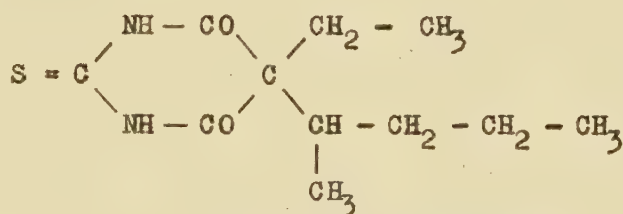
Alcool isopropylique. L'alcool a été rectifié à 82,3° C jusqu'à ce que le spectre soit constant. La distillation augmente la transparence au-dessous de 275 mμ.

| $\lambda$<br>(en m $\mu$ ) | A     | Fente<br>(en $\frac{1}{100}$ mm) | $\lambda$<br>(en m $\mu$ ) | A       | Fente<br>(en $\frac{1}{100}$ mm) |
|----------------------------|-------|----------------------------------|----------------------------|---------|----------------------------------|
| 220                        | 0,392 | 165                              | 260                        | 0,168   | 35                               |
| 230                        | 0,292 | 81                               | 265                        | 0,188   | 33                               |
| 240                        | 0,210 | 56                               | 270                        | 0,203   | 31                               |
| 245                        | 0,178 | 48                               | 271                        | 0,204   | 31                               |
| 250                        | 0,156 | 43                               | 272                        | 0,205   | 30                               |
| 251                        | 0,154 | 42                               | 273                        | 0,205   | 30                               |
| 252                        | 0,152 | 41                               | 275                        | 0,206   | 30                               |
| 253                        | 0,154 | 40                               | 276                        | 0,205   | 30                               |
| 254                        | 0,154 | 39                               | 278                        | 0,201   | 29                               |
| 255                        | 0,155 | 38                               | 282                        | 0,189   | 28                               |
| 256                        | 0,156 | 37                               | 285                        | 0,175   | 27                               |
| 256,5                      | 0,157 | 37                               | 290                        | 0,143   | 25                               |
| 257                        | 0,158 | 37                               | 295                        | 0,105   | 25                               |
|                            |       |                                  | 300                        | 0,067   | 23                               |
| 259                        | 0,164 | 36                               | 310                        | 0,004   | 22                               |
|                            |       |                                  | 320                        | - 0,026 | 20                               |

# PREMIERES EXPERIENCES SUR LES COMPOSES SULFURES

## PENTHIOBARBITAL (ACIDE)

P.M. 242,3



Acide éthyl-5 (méthyl-1' butyl-1')-5 thio-2 malonylurée. On part du Penthio-barbital sodique (Abbott). On en fait une solution dans l'eau. On filtre. On précipite avec de l'acide chlorhydrique à 10%. On observe une odeur sulfurée, on recueille sur un filtre. On lave à l'eau plusieurs fois et on effectue une recristallisation dans l'alcool. Finalement on sèche à l'étuve à 100°. Nous avons contrôlé l'identité et la pureté de l'acide isolé par son point de fusion. P.F.=160°C (Kofler).

INFLUENCE DU SOLVANT. On a effectué des mesures d'absorption dans divers milieux en se servant de cuves de silice, de 10 mm d'épaisseur.

Les résultats sont exprimés en log S en fonction de la longueur d'onde.

EAU (Voir fig.4, courbe 2).

Conc. 0,00118 g/100,0 cm<sup>3</sup> pH 5.23

| mμ    | log ε      | mμ  | log ε      | mμ  | log ε      |
|-------|------------|-----|------------|-----|------------|
| 220   | 3.603      | 252 | 3.647      | 287 | 4.420 max. |
| 222   | 3.641      | 253 | 3.645 min. | 288 | 4.418      |
| 224   | 3.691      | 254 | 3.651      | 290 | 4.413      |
| 226   | 3.754      | 256 | 3.659      | 292 | 4.396      |
| 228   | 3.818      | 258 | 3.725      | 294 | 4.368      |
| 230   | 3.883      | 260 | 3.787      | 296 | 4.330      |
| 232   | 3.940      | 262 | 3.854      | 298 | 4.285      |
| 234   | 3.983      | 264 | 3.922      | 300 | 4.213      |
| 236   | 4.019      | 266 | 3.995      | 302 | 4.136      |
| 238   | 4.030      | 268 | 4.061      | 304 | 4.040      |
| 238,5 | 4.033 max. | 270 | 4.126      | 306 | 3.937      |
| 240   | 4.021      | 272 | 4.186      | 308 | 3.816      |
| 242   | 3.985      | 274 | 4.240      | 310 | 3.680      |
| 244   | 3.920      | 276 | 4.286      | 312 | 3.535      |
| 246   | 3.837      | 278 | 4.328      | 314 | 3.373      |
| 248   | 3.752      | 280 | 4.362      | 316 | 3.210      |
| 250   | 3.686      | 282 | 4.386      | 318 | 3.045      |
|       |            | 284 | 4.406      | 320 | 2.904      |
|       |            | 286 | 4.417      | 322 | 2.760      |
|       |            |     |            | 324 | 2.693      |

ALCOOL ISOPROPYLIQUE (Voir fig. 4, courbe 1).

Conc. 0,00988 g/50,0 cm<sup>3</sup> puis dilution 10,0 cm<sup>3</sup>/100,0 cm<sup>3</sup>

| mμ  | log ε      | mμ  | log ε | mμ  | log ε      |
|-----|------------|-----|-------|-----|------------|
| 228 | 3.775      | 256 | 3.557 | 288 | 4.356 max. |
| 230 | 3.844      | 258 | 3.626 | 290 | 4.354      |
| 232 | 3.905      | 260 | 3.697 | 292 | 4.341      |
| 234 | 3.952      | 262 | 3.774 | 294 | 4.322      |
| 236 | 3.981      | 264 | 3.847 | 296 | 4.290      |
| 237 | 3.988 max. | 266 | 3.922 | 298 | 4.244      |
| 238 | 3.983      | 268 | 3.993 | 300 | 4.182      |
| 240 | 3.963      | 270 | 4.059 | 302 | 4.110      |
| 242 | 3.898      | 272 | 4.118 | 304 | 4.020      |
| 244 | 3.798      | 274 | 4.175 | 306 | 3.915      |
| 246 | 3.682      | 276 | 4.222 | 308 | 3.787      |
| 248 | 3.574      | 278 | 4.265 | 310 | 3.635      |
| 250 | 3.504      | 280 | 4.295 | 312 | 3.462      |
| 252 | 3.479 min. | 282 | 4.320 | 314 | 3.270      |
| 254 | 3.504      | 284 | 4.342 | 316 | 3.057      |
|     |            | 286 | 4.353 | 318 | 2.821      |

CYCLOHEXANE (Voir fig. 4, Courbe 3)

Conc. 0,00245 g/50,0 cm<sup>3</sup> puis dilution 5,0 cm<sup>3</sup>/50,0 cm<sup>3</sup>

| mμ  | log ε      | mμ  | log ε      | mμ  | log ε |
|-----|------------|-----|------------|-----|-------|
| 225 | 3.964      | 254 | 3.716      | 288 | 4.401 |
| 226 | 3.989      | 256 | 3.802      | 290 | 4.372 |
| 228 | 4.027      | 258 | 3.888      | 292 | 4.330 |
| 230 | 4.044 max. | 260 | 3.964      | 294 | 4.270 |
| 232 | 4.024      | 262 | 4.033      | 296 | 4.195 |
| 234 | 3.947      | 264 | 4.102      | 298 | 4.104 |
| 236 | 3.795      | 266 | 4.169      | 300 | 3.991 |
| 238 | 3.592      | 268 | 4.227      | 302 | 3.853 |
| 240 | 3.410      | 270 | 4.279      | 304 | 3.681 |
| 242 | 3.312      | 272 | 4.320      | 306 | 3.493 |
| 243 | 3.285 min. | 274 | 4.358      | 308 | 3.269 |
| 244 | 3.318      | 276 | 4.391      | 310 | 3.041 |
| 246 | 3.366      | 278 | 4.415      | 312 | 2.788 |
| 248 | 3.458      | 280 | 4.432      | 314 | 2.514 |
| 250 | 3.540      | 282 | 4.435 max. | 316 | 2.226 |
| 252 | 3.623      | 284 | 4.432      | 318 | 1.899 |
|     |            | 286 | 4.419      | 320 | 1.540 |

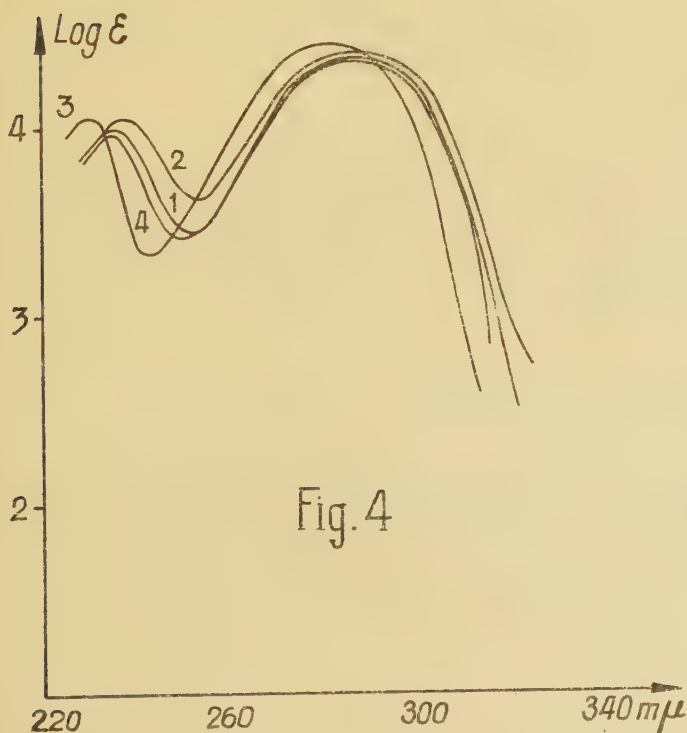


Fig. 4

Influence du solvant sur le spectre du penthiobarbital (acide).

- 1.) Alcool isopropylique.
- 2.) Eau pH 5,23
- 3.) Cyclohexane
- 4.) Mélange de 2 cm<sup>3</sup> d'alcool isopropylique et de 98 cm<sup>3</sup> de cyclohexane.

(Voir le texte)

MELANGE : CYCLOHEXANE - ALCOOL ISOPROPYLIQUE (Voir fig.4, Courbe 4)

Conc. 0,00256 g/50,0 cm<sup>3</sup> d'un mélange 2,00 cm<sup>3</sup> alcool isopropylique  
+ 98,00 cm<sup>3</sup> cyclohexane  
puis dilution 5,00 cm<sup>3</sup> / 50,0 cm<sup>3</sup> du même mélange.

| mμ    | log ε      | mμ  | log ε | mμ    | log ε      |
|-------|------------|-----|-------|-------|------------|
| 226   | 3.736      | 252 | 3.460 | 280   | 4.323      |
| 228   | 3.812      | 254 | 3.507 | 282   | 4.347      |
| 230   | 3.874      | 256 | 3.578 | 284   | 4.364      |
| 232   | 3.921      | 258 | 3.657 | 286   | 4.370      |
| 234   | 3.947      | 260 | 3.732 | 287,5 | 4.375 max. |
| 235,5 | 3.959 max. | 262 | 3.812 | 288   | 4.374      |
| 236   | 3.956      | 264 | 3.890 | 290   | 4.366      |
| 238   | 3.930      | 266 | 3.963 | 292   | 4.345      |
| 240   | 3.865      | 268 | 4.033 | 294   | 4.319      |
| 242   | 3.782      | 270 | 4.098 | 296   | 4.278      |
| 244   | 3.661      | 272 | 4.158 | 298   | 4.225      |
| 246   | 3.555      | 274 | 4.207 | 300   | 4.158      |
| 248   | 3.467      | 276 | 4.253 | 302   | 4.078      |
| 250   | 3.438 min. | 278 | 4.293 | 304   | 3.981      |
|       |            |     |       | 306   | 3.860      |
|       |            |     |       | 308   | 3.721      |
|       |            |     |       | 310   | 3.561      |
|       |            |     |       | 312   | 3.382      |

Le spectre dans le cyclohexane, solvant non polaire, est différent de celui donné par des solvants polaires tels que l'eau et l'alcool isopropylique. Les maximum et minimum sont décalés vers les courtes longueurs d'onde. La courbe 4 montre que des traces d'alcool isopropylique dans le cyclohexane conduisent presque au même spectre que l'alcool isopropylique seul.

#### MISE EN EVIDENCE D'UNE DECOMPOSITION DU PRODUIT ETUDIE

Ayant été gênés par l'évaporation dans les cuves de silice, nous avons opéré dans des cuves à galets de quartz maintenus par un anneau de laiton doré.

Nous avons effectué des mesures sans nous douter du phénomène que nous allons observer par la suite.

ETHER DE PETROLE

Conc. 0,00142 g/50,0 cm<sup>3</sup>

| <u>m<math>\mu</math></u> | <u>A</u>   | <u>m<math>\mu</math></u> | <u>A</u>             |
|--------------------------|------------|--------------------------|----------------------|
| 220                      | 0.626      | 262                      | 1.12                 |
| 222                      | 0.730      | 264                      | 1.28                 |
| 224                      | 0.850      | .                        | .                    |
| 226                      | 0.949      | .                        | .                    |
| 228                      | 1.03       | .                        | .                    |
| 230                      | 1.06 max.  | .                        | .                    |
| 232                      | 0.974      | 296                      | 1.26                 |
| 234                      | 0.774      | 298                      | 1.00                 |
| 236                      | 0.535      | 300                      | 0.750                |
| 238                      | 0.357      | 302                      | 0.532                |
| 240                      | 0.272      | 304                      | 0.362                |
| 242                      | 0.253 min. | 306                      | 0.235                |
| 244                      | 0.264      | 308                      | 0.152                |
| 246                      | 0.304      | 310                      | 0.097                |
| 248                      | 0.356      | 312                      | 0.064                |
| 250                      | 0.416      | 314                      | 0.047                |
| 252                      | 0.499      | 316                      | 0.038                |
| 254                      | 0.592      | 318                      | 0.032                |
| 256                      | 0.702      | 320                      | 0.029                |
| 258                      | 0.831      | 322                      | 0.029                |
| 260                      | 0.965      | 324                      | 0.028                |
|                          |            | 220                      | 0.522 (1heure après) |

Le maximum à 230 et le minimum à 243 sont en place. Par contre la solution était trop concentrée pour permettre une observation du maximum vers 280. L'absorption était trop forte. Pour vérifier les mesures précédentes, il a été procédé à une mesure à 220 m $\mu$ , 30 minutes après la première mesure à cette longueur d'onde. A notre grande surprise nous avons observé une chute d'absorption qui au bout d'une heure est passée de 0,626 à 0,522.

Pour obtenir la valeur du deuxième maximum les expériences sont reprises. La solution est diluée 10 fois. On commence à 258 m $\mu$  pour voir si la dilution est correcte. Le maximum semble se trouver vers 281. On s'aperçoit à 282 qu'il y a chute lente de l'absorption. On revient à 270. On trouve comme absorption 0,155 au lieu de 0,182, en dix minutes environ. Après quelques minutes on observe 0,145. Après la nuit la baisse est énorme soit 0,014. Ces chiffres sont observés pour une solution conservée dans des cuves dorées.

| m $\mu$       | A     | Après une nuit |       |         |       |
|---------------|-------|----------------|-------|---------|-------|
|               |       | m $\mu$        | A     | m $\mu$ | A     |
| 258           | 0.088 | 222            | 0.026 | 260     | 0.019 |
| 260           | 0.102 | 224            | 0.027 | 262     | 0.017 |
| 262           | 0.114 | 228            | 0.030 | 264     | 0.017 |
| 264           | 0.131 | 230            | 0.028 | 266     | 0.017 |
| 266           | 0.147 | 232            | 0.024 | 270     | 0.014 |
| 268           | 0.166 | 234            | 0.022 | 272     | 0.012 |
| 270           | 0.182 | 236            | 0.024 | 276     | 0.005 |
| 272           | 0.194 | 238            | 0.030 | 280     | 0.003 |
| 274           | 0.206 | 240            | 0.035 | 284     | 0.002 |
| 276           | 0.217 | 242            | 0.036 | 288     | 0.005 |
| 278           | 0.216 | 244            | 0.033 | 290     | 0.006 |
| 280           | 0.226 | 246            | 0.029 | 294     | 0.007 |
| 282           | 0.222 | 248            | 0.024 | 298     | 0.008 |
| Après environ |       | 250            | 0.023 | 300     | 0.005 |
| 10 minutes:   |       | 252            | 0.022 | 304     | 0.004 |
| 270           | 0.155 | 254            | 0.022 | 310     | 0.002 |
| et ensuite:   |       | 256            | 0.022 |         |       |
| 270           | 0.145 | 258            | 0.021 |         |       |
| 282           | 0.180 |                |       |         |       |

Craignant une erreur les cuves sont vidées. Puis on reprend la même solution dans l'éther de pétrole et on obtient les résultats suivants :

Conc.  $0,00142 \text{ g}/50,0 \text{ cm}^3$  d'éther de pétrole dilué dix fois  $5,0 \text{ cm}^3/50,0 \text{ cm}^3$

| m $\mu$ | A     | m $\mu$ | A     | Après environ 10 minutes        |                |           |
|---------|-------|---------|-------|---------------------------------|----------------|-----------|
| 257     | 0.085 | 282     | 0.251 | Laiissée dans les cuves dorées. | 262            | 0.117     |
| 258     | 0.091 | 284     | 0.243 |                                 | 280            | 0.234 (1) |
| 260     | 0.105 | 286     | 0.235 |                                 | Après 2 heures |           |
| 262     | 0.121 | 288     | 0.220 |                                 | 270            | 0.129     |
| 264     | 0.139 | 290     | 0.206 |                                 | 280            | 0.164 (2) |
| 266     | 0.159 | 292     | 0.182 |                                 | Après la nuit  |           |
| 268     | 0.178 | 294     | 0.158 |                                 | 270            | 0.050     |
| 270     | 0.196 | 296     | 0.131 |                                 | 276            | 0.057     |
| 272     | 0.210 | 298     | 0.105 |                                 | 280            | 0.058 (3) |
| 274     | 0.224 | 300     | 0.077 |                                 |                |           |
| 276     | 0.237 |         |       |                                 |                |           |
| 278     | 0.247 |         |       |                                 |                |           |
| 280     | 0.251 |         |       |                                 |                |           |

Dans la première partie de l'expérience conduite rapidement on observe les mêmes valeurs que précédemment, ce qui prouve ainsi que pendant la nuit l'absorption n'a pas baissé dans le flacon dans lequel elle était conservée. Un premier point est acquis, la baisse constatée n'est pas due à une décomposition spontanée dans l'éther de pétrole.

Nous préparons ensuite une nouvelle solution, craignant la présence d'une impureté. Les mêmes phénomènes se répètent.

Conc. 0,00205 g/100,0 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole

| m $\mu$ | A     | Après 10 minutes | Après 20 heures |
|---------|-------|------------------|-----------------|
| 224     | 0.610 | 0,579            | 0.470           |
| 228     | 0.750 | 0.712            | 0.580           |
| 230     | 0.780 | 0.732            | 0.598           |
| 232     | 0.730 | 0.692            | 0.562           |
| 240     | 0.175 | 0.168            | 0.142           |
| 270     | 1.44  | 1.36             | 1.10            |
| 272     | 1.58  | 1.49             | 1.20            |
| 300     | 0.585 | 0.560            | 0.445           |
| 302     | 0.420 | 0.397            | 0.314           |
| 304     | 0.277 | 0.263            | 0.208           |

Il ne reste plus qu'à suspecter les anneaux dorés de nos cuves.

Une partie de la nouvelle solution est divisée en deux portions dans deux fioles jaugées d'environ 25 cm<sup>3</sup>. Quelques centimètres carrés de feuille d'or non lavée à l'éther de pétrole sont disposés dans un flacon, un deuxième flacon ne reçoit pas de feuille d'or.

N° 1 sans or, solution témoin

N° 2 avec de l'or

Le tout est abandonné une nuit et est observé 20 heures après.

.....

| $m\mu$ | N° 1  | N° 2  |
|--------|-------|-------|
| 224    | 0.600 | 0.280 |
| 228    | 0.733 | 0.317 |
| 230    | 0.758 | 0.328 |
| 232    | 0.712 | 0.317 |
| 240    | 0.170 | 0.116 |
| 270    | 1.420 | 0.559 |
| 272    |       | 0.606 |
| 300    | 0.580 | 0.217 |
| 302    | 0.412 | 0.154 |
| 304    | 0.271 | 0.102 |

A la suite de l'examen du tableau on peut faire les remarques suivantes.

N° 1 : Sans feuille d'or, même résultats que précédemment, la solution est stable.

N° 2 : Feuille dorée, baisse considérable.

Voulant nous rendre compte si ce phénomène se produit avec d'autres solvants que l'éther de pétrole, nous faisons trois solutions.

A dans l'éther de pétrole, B dans le cyclohexane, C dans l'alcool isopropylique. Chacune est divisée en trois parties de  $25 \text{ cm}^3$ ,  $A_1, A_2, A_3 - B_1, B_2, B_3, - C_1, C_2, C_3$ , . Dans la série 1 on met une feuille d'or, dans la série 2 un fil d'or, dans la série 3 on ne met rien. Les mesures sont faites dans des cuves de silice donc en l'absence de l'anneau doré perturbateur.

Les résultats sont les suivants.

Série A Ether de pétrole

Conc. 0,00094 g/100.0  $\text{cm}^3$

| $m\mu$   | $A_1$ |       | $A_2$ | $A_3$ |       |   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
|          | 19 h. | 45 h. | 19 h. | 0 h.  | 19 h. |   |
| max. 230 | 0.314 | 0.290 | 0.345 | 0.366 | 0.350 | A |
| min. 243 |       |       |       | 0.084 |       |   |
| 280      | 0.773 | 0.688 | 0.880 | 0.932 | 0.882 |   |
| max. 281 | 0.775 | 0.688 | 0.886 | 0.940 | 0.889 |   |
| 282      | 0.771 | 0.688 |       | 0.934 |       |   |

Dans  $A_1$  contenant une feuille d'or on observe une baisse notable en 19 heures, plus accentuée après 45 heures.

Dans  $A_2$  contenant un fil, il n'y a pas de différence notable avec  $A_3$ .

$A_3$  est mesurée à 0 heure et à 19 heures.

Série B - Cyclohexane

Conc. 0,00117 g/ 100,0 cm<sup>3</sup> cyclohexane

| m $\mu$  | $B_1$ |       | $B_2$ | $B_3$ |       |   |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
|          | 18 h. | 70 h. | 18 h. | 0 h.  | 18 h. |   |
| 224      | 0.331 |       | 0.332 | 0.337 | 0.329 | A |
| max. 230 | 0.426 | 0.440 | 0.440 | 0.448 | 0.440 |   |
| 240      | 0.133 | 0.142 | 0.117 | 0.128 | 0.121 |   |
| 270      | 0.720 |       | 0.768 | 0.770 | 0.762 |   |
| max. 282 | 1.042 | 1.035 | 1.120 | 1.122 | 1.120 |   |
| 300      | 0.401 |       | 0.429 | 0.439 | 0.430 |   |

On note une baisse légère dans le cyclohexane en présence de la feuille d'or  $B_1$  ; avec le fil il n'y a pas de changement notable.

Série C - Alcool isopropylique

Conc. 0,00133 g/ 100,0 cm<sup>3</sup> d'alcool isopropylique

| m $\mu$  | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ |       |   |
|----------|-------|-------|-------|-------|---|
|          | 20 h. | 20 h. | 0 h.  | 20 h. |   |
| 240      | 0.484 | 0.478 | 0.482 | 0.486 | A |
| min. 252 | 0.158 | 0.148 | 0.154 | 0.154 |   |
| 280      | 1.043 | 1.05  | 1.06  | 1.05  |   |

On n'observe pas de changement notable dans l'alcool isopropylique.

Ces expériences sont fort troublantes car l'action des feuilles d'or ne paraît pas avoir la même importance dans des solvants différents. C'est pourquoi nous en sommes venus à suspecter la nature des feuilles d'or. Nous avons épuisé un reste de carnet et dans les deux dernières expériences nous avons employé un autre carnet de feuilles d'or.

Nous préparons une nouvelle solution dans l'éther de pétrole et nous ajoutons une feuille d'or du nouveau carnet. Il n'y a aucune variation de l'absorption.

Conc. 0,00205 g/ 100,0 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole

| m $\mu$ | 18 h. | Témoin 18 h. | A |
|---------|-------|--------------|---|
| 224     | 0.600 | 0.602        |   |
| 232     | 0.681 | 0.682        |   |
| 240     | 0.189 | 0.186        |   |

On observe donc un nouveau phénomène, les nouvelles feuilles d'or n'ont pas d'action.

Nous n'avions malheureusement plus de feuilles d'or du premier carnet pour les analyser.

Les anneaux utilisés dans les cuves avec lesquelles la baisse d'absorption avait été remarquée sont en laiton doré. Nous avons pensé que la protection par l'or était imparfaite et que la solution pouvait venir au contact du laiton c'est-à-dire du cuivre. Nous avons alors préparé des flacons renfermant les uns des nouvelles feuilles d'or, les autres du cuivre. Les flacons renfermant les feuilles d'or ne se modifient pas, alors que ceux renfermant du cuivre présentent une baisse d'absorption considérable.

#### ETUDE DE L'ACTION DU CUIVRE EN PRESENCE DE DIVERS SOLVANTS

##### Solution dans le CYCLOHEXANE

On garnit 3 flacons A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> de 15 cm<sup>3</sup> environ. On prépare de la tournure de cuivre en le lavant à l'acide nitrique, à l'eau, à l'alcool puis à l'éther. On en introduit un morceau dans les flacons A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>.

On observe aussi une baisse dans le cyclohexane comme le montre le tableau suivant :

Conc. 0,00177 g/ 50,0 cm<sup>3</sup> puis dilution 10 fois.

| m $\mu$ | A <sub>1</sub> |       | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> | A |
|---------|----------------|-------|----------------|----------------|---|
|         | 0 h.           | 21 h. | 21 h.          | 21 h.          |   |
| 230     | 0,144          | 0,136 | 0,0835         | 0,066          | A |
| 240     | 0,033          | 0,031 | 0,027          | 0,021          |   |
| 270     | 0,247          | 0,238 | 0,134          | 0,123          |   |
| 282     | 0,354          | 0,314 | 0,186          | 0,168          |   |

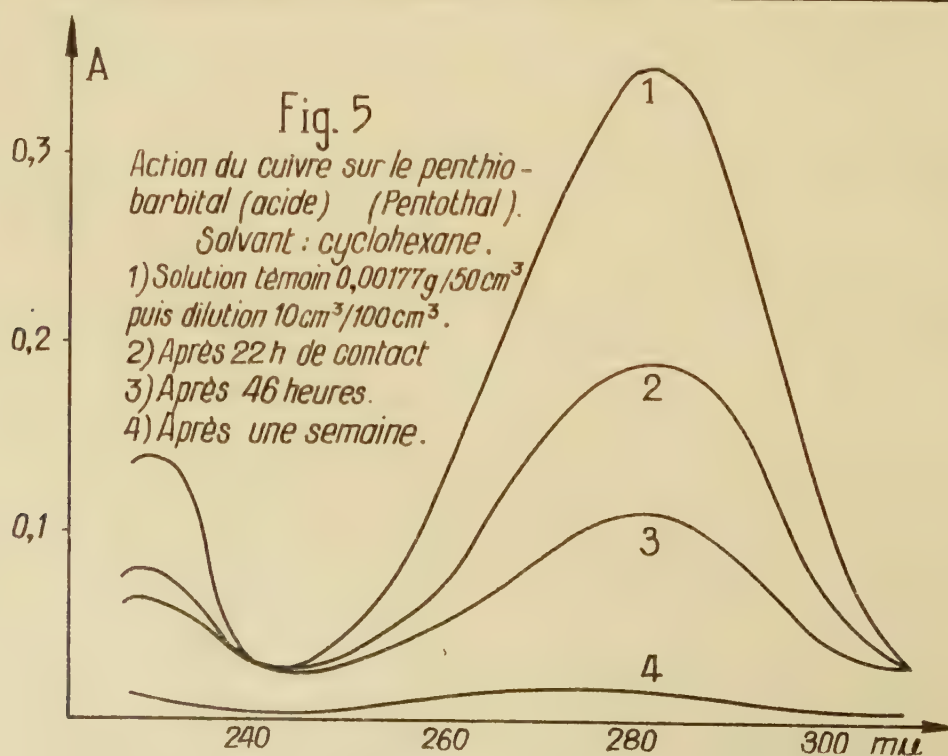
A<sub>1</sub> ne change pratiquement pas. Avec A<sub>2</sub> contenant du cuivre on observe une baisse considérable en 21 heures, de même avec A<sub>3</sub>. Le minimum ne change presque pas.

Comme confirmation, la même solution dans le cyclohexane est mise dans une cuve dorée. On a une baisse continue, importante déjà au bout de 2 heures, mais le minimum ne change pas. Dans un autre essai avec du cuivre en tournures lavées on a prolongé le contact pendant 22 heures. Le tableau suivant montre un abaissement considérable.

.....

Conc.  $0,00177 \text{ g} / 50,0 \text{ cm}^3$  de cyclohexane  
et dilué 10 fois ( $10,0 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3$ ) après 22 h. de contact avec le  
cuivre

| m $\mu$ | A           | m $\mu$ | A           |
|---------|-------------|---------|-------------|
| 228     | 0.080       | 266     | 0.108       |
| 230     | 0.0835 max. | 268     | 0.122       |
| 232     | 0.076       | 270     | 0.134       |
| 234     | 0.066       | 272     | 0.148       |
| 236     | 0.050       | 274     | 0.160       |
| 238     | 0.036       | 276     | 0.171       |
| 240     | 0.027       | 278     | 0.181       |
| 242     | 0.024       | 280     | 0.186       |
| 243     | 0.023 min.  | 282     | 0.188 max.  |
| 244     | 0.024       | 284     | 0.185       |
| 246     | 0.027       | 286     | 0.180       |
| 248     | 0.031       | 288     | 0.172       |
| 250     | 0.036       | 290     | 0.161       |
| 252     | 0.040       | 292     | 0.145       |
| 254     | 0.047       | 294     | 0.128       |
| 256     | 0.054       | 296     | 0.108       |
| 258     | 0.063       | 298     | 0.088       |
| 260     | 0.073       | 300     | 0.068       |
| 262     | 0.083       | 302     | 0.052       |
| 264     | 0.094       | 304     | 0.037       |
|         |             | 306     | 0.027       |
|         |             | 308     | 0.018       |
|         |             | 309     | 0.016 point |
|         |             | 310     | 0.014 fixe  |



Au bout de 46 heures on a les valeurs suivantes :

| $m\mu$ | A           | $m\mu$ | A           |
|--------|-------------|--------|-------------|
| 226    | 0.061       | 270    | 0.085       |
| 228    | 0.063       | 272    | 0.092       |
| 230    | 0.0635 max. | 274    | 0.098       |
| 232    | 0.060       | 276    | 0.104       |
| 234    | 0.052       | 278    | 0.108       |
| 236    | 0.042       | 280    | 0.110       |
| 238    | 0.033       | 282    | 0.111 max.  |
| 240    | 0.028       | 284    | 0.109       |
| 242    | 0.026       | 286    | 0.106       |
| 243    | 0.025 min.  | 288    | 0.102       |
| 244    | 0.026       | 290    | 0.095       |
| 246    | 0.028       | 292    | 0.086       |
| 248    | 0.029       | 294    | 0.076       |
| 250    | 0.031       | 296    | 0.066       |
| 252    | 0.033       | 298    | 0.0545      |
| 254    | 0.037       | 300    | 0.044       |
| 256    | 0.042       | 302    | 0.035       |
| 258    | 0.045       | 304    | 0.0275      |
| 260    | 0.051       | 306    | 0.022       |
| 262    | 0.057       | 308    | 0.0175      |
| 264    | 0.064       | 309    | 0.016 point |
| 266    | 0.0715      | 310    | 0.014 fixe  |
| 268    | 0.0775      |        |             |

Une solution témoin sans cuivre donne le spectre suivant après 23 heures. Il n'y a aucun changement appréciable de la solution initiale au bout de 23 heures.

| $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A           |
|--------|------------|--------|-------------|
| 228    | 0.134      | 270    | 0.238       |
| 230    | 0.136 max. | 272    | 0.262       |
| 232    | 0.127      | 274    | 0.284       |
| 234    | 0.106      | 276    | 0.307       |
| 236    | 0.074      | 278    | 0.325       |
| 238    | 0.045      | 280    | 0.335       |
| 240    | 0.0285     | 282    | 0.341 max.  |
| 242    | 0.024      | 284    | 0.336       |
| 243    | 0.023 min. | 286    | 0.328       |
| 244    | 0.024      | 288    | 0.315       |
| 246    | 0.028      | 290    | 0.295       |
| 248    | 0.035      | 292    | 0.265       |
| 250    | 0.044      | 294    | 0.233       |
| 252    | 0.053      | 296    | 0.197       |
| 254    | 0.066      | 298    | 0.157       |
| 256    | 0.082      | 300    | 0.122       |
| 258    | 0.099      | 302    | 0.088       |
| 260    | 0.117      | 304    | 0.059       |
| 262    | 0.137      | 306    | 0.037       |
| 264    | 0.159      | 308    | 0.022       |
| 266    | 0.185      | 309    | 0.016 point |

Après une semaine de contact avec le cuivre, la solution est extrêmement dé-  
titrée (voir courbe 4 fig.5).

Le spectre complet de la solution repère après une semaine dans le flacon  
prend les valeurs suivantes :

| m $\mu$ | A          | m $\mu$ | A          |
|---------|------------|---------|------------|
| 226     | 0.131      | 270     | 0.245      |
| 228     | 0.140      | 272     | 0.270      |
| 230     | 0.144 max. | 274     | 0.294      |
| 232     | 0.137      | 276     | 0.314      |
| 234     | 0.113      | 278     | 0.332      |
| 236     | 0.080      | 280     | 0.340      |
| 238     | 0.052      | 282     | 0.344 max. |
| 240     | 0.035      | 284     | 0.338      |
| 242     | 0.030      | 286     | 0.331      |
| 243     | 0.028 min. | 288     | 0.316      |
| 244     | 0.031      | 290     | 0.295      |
| 246     | 0.036      | 292     | 0.264      |
| 248     | 0.0425     | 294     | 0.231      |
| 250     | 0.050      | 296     | 0.195      |
| 252     | 0.061      | 298     | 0.156      |
| 254     | 0.0735     | 300     | 0.119      |
| 256     | 0.089      | 302     | 0.086      |
| 258     | 0.106      | 304     | 0.062      |
| 260     | 0.124      | 306     | 0.038      |
| 262     | 0.145      | 308     | 0.025      |
| 264     | 0.166      | 309     | 0.020      |
| 266     | 0.194      | 310     | 0.016      |
| 268     | 0.221      |         |            |

On peut faire quelques remarques importantes sur les courbes prises au cours  
de l'évolution.

Les maximums, tout en s'affaiblissant au cours du temps se placent toujours  
aux mêmes longueurs d'onde 230 et 282 m  $\mu$  .

Le minimum est stable au cours de la décomposition pendant au moins 48 heu-  
res.

Au bout d'une semaine il n'existe pour ainsi dire plus aucune substance ab-  
sorbante en solution.

#### Solution dans l'EAU.

Nous avons fait ensuite une solution dans l'eau. On la dispose dans 3 fla-  
cons A<sub>1</sub> , A<sub>2</sub> , A<sub>3</sub> .

$A_1$  est le flacon repère,  $A_2$  contient du cuivre,  $A_3$  également. On observe dans  $A_2$  et  $A_3$  une baisse considérable et une opalescence. En ce qui concerne  $A_1$ , après 20 heures les valeurs sont fixes, mais après 48 heures, il semble y avoir une baisse. Celle-ci est très nette au bout de 140 heures.

Conc. 0,00118 g / 100,0 cm<sup>3</sup>.

| m $\mu$ | $A_1$ |       |        | $A_2$ | $A_3$ |   |
|---------|-------|-------|--------|-------|-------|---|
|         | 20 h. | 48 h. | 140 h. | 20 h. | 20 h. |   |
| 238     | 0.432 | 0.391 | 0.394  | 0.344 | 0.338 | A |
| 253     | 0.223 | 0.227 | 0.316  | 0.333 | 0.274 |   |
| 288     | 1.130 | 1.070 | 0.970  | 0.304 | 0.544 |   |

$A_2$  et  $A_3$  sont opalescentes et jaunes.

Spectre de  $A_1$  (solution repère) après 48 heures.

| m $\mu$ | A          | m $\mu$ | A     | m $\mu$ | A          |
|---------|------------|---------|-------|---------|------------|
| 224     | 0.163      | 254     | 0.235 | 286     | 1.020      |
| 226     | 0.192      | 256     | 0.252 | 288     | 1.050 max. |
| 228     | 0.226      | 258     | 0.269 | 290     | 1.048      |
| 230     | 0.264      | 260     | 0.292 | 292     | 1.046      |
| 232     | 0.305      | 262     | 0.316 | 294     | 1.019      |
| 234     | 0.344      | 264     | 0.350 | 296     | 0.979      |
| 236     | 0.375      | 266     | 0.392 | 298     | 0.918      |
| 238     | 0.393 max. | 268     | 0.444 | 300     | 0.858      |
| 240     | 0.386      | 270     | 0.505 | 302     | 0.784      |
| 242     | 0.358      | 272     | 0.572 | 304     | 0.709      |
| 244     | 0.317      | 274     | 0.647 | 306     | 0.623      |
| 246     | 0.278      | 276     | 0.722 | 308     | 0.544      |
| 248     | 0.246      | 278     | 0.800 | 310     | 0.464      |
| 250     | 0.231      | 280     | 0.869 | 312     | 0.383      |
| 252     | 0.228 min. | 282     | 0.932 | 314     | 0.314      |
|         |            | 284     | 0.982 | 316     | 0.248      |
|         |            |         |       | 318     | 0.192      |

Spectre de  $A_2$  après 48 heures de contact avec le cuivre.

La solution est opalescente et un peu jaune.

| $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A          |
|--------|-------|--------|-------|--------|------------|
| 224    | 0.378 | 258    | 0.344 | 292    | 0.252      |
| 226    | 0.373 | 260    | 0.339 | 294    | 0.250      |
| 228    | 0.368 | 262    | 0.334 | 296    | 0.248      |
| 230    | 0.364 | 264    | 0.327 | 298    | 0.247      |
| 232    | 0.365 | 266    | 0.320 | 300    | 0.245      |
| 234    | 0.365 | 268    | 0.313 | 302    | 0.245      |
| 236    | 0.365 | 270    | 0.305 | 304    | 0.244      |
| 238    | 0.363 | 272    | 0.298 | 306    | 0.244      |
| 240    | 0.360 | 274    | 0.291 | 308,5  | 0.244      |
| 242    | 0.360 | 276    | 0.286 | 310    | 0.244 min. |
| 244    | 0.358 | 278    | 0.278 | 312    | 0.244      |
| 246    | 0.356 | 280    | 0.274 | 314    | 0.244      |
| 248    | 0.355 | 282    | 0.268 | 316    | 0.245      |
| 250    | 0.355 | 284    | 0.264 | 318    | 0.245      |
| 252    | 0.353 | 286    | 0.260 | 320    | 0.246      |
| 254    | 0.353 | 288    | 0.257 | 330    | 0.254      |
| 256    | 0.348 | 290    | 0.254 |        |            |

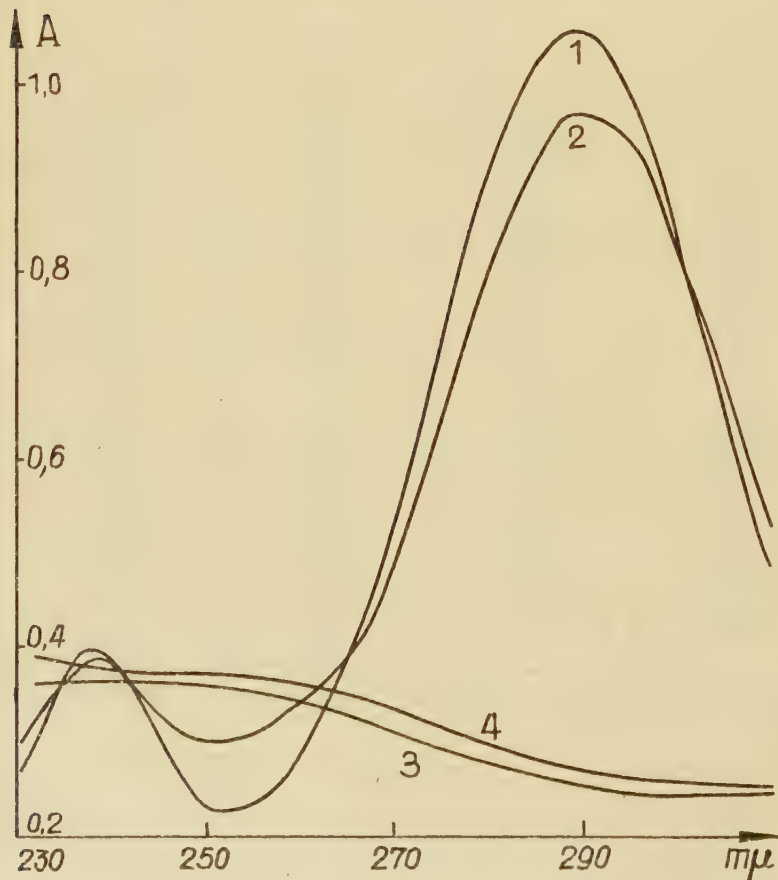


Fig.6

Action du cuivre sur le penthio-barbital (acide) (Pentothal).

Solvant : eau. 1) Solution témoin à 0,00118 g pour 100 cm<sup>3</sup> après 48 h sans cuivre.

2) Solution témoin après 144 h sans cuivre.

3) Même solution après 48 h de contact avec du cuivre.

4) Après 140 heures de contact.

Spectre de  $A_2$  après 140 heures de contact avec le cuivre.

| $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A     |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 224    | 0.425 | 260    | 0.358 | 296    | 0.263 |
| 226    | 0.414 | 262    | 0.353 | 298    | 0.260 |
| 228    | 0.402 | 264    | 0.348 | 300    | 0.260 |
| 230    | 0.394 | 266    | 0.340 | 302    | 0.258 |
| 232    | 0.389 | 268    | 0.333 | 304    | 0.256 |
| 234    | 0.386 | 270    | 0.326 | 306    | 0.254 |
| 236    | 0.379 | 272    | 0.319 | 308    | 0.254 |
| 238    | 0.377 | 274    | 0.313 | 310    | 0.252 |
| 240    | 0.375 | 276    | 0.305 | 312    | 0.251 |
| 242    | 0.375 | 278    | 0.299 | .      | .     |
| 244    | 0.372 | 280    | 0.293 | .      | .     |
| 246    | 0.369 | 282    | 0.289 | 320    | 0.250 |
| 248    | 0.370 | 284    | 0.283 | 330    | 0.250 |
| 250    | 0.370 | 286    | 0.278 | 340    | 0.250 |
| 252    | 0.370 | 288    | 0.275 | 350    | 0.246 |
| 254    | 0.370 | 290    | 0.273 |        |       |
| 256    | 0.365 | 292    | 0.269 |        |       |
| 258    | 0.363 | 294    | 0.267 |        |       |

Le spectre de  $A_2$  après 140 h. possède à peu près la même forme que le spectre de  $A_2$  après 48 h. mais les valeurs de A sont un peu plus élevées.

Spectre de  $A_1$  (solution repère dans l'eau)

Après 144 h. dans un flacon de verre.

| $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A          |
|--------|------------|--------|-------|--------|------------|
| 230    | 0.291      | 258    | 0.327 | 288    | 0.942      |
| 232    | 0.319      | 260    | 0.338 | 290    | 0.960      |
| 234    | 0.347      | 262    | 0.350 | 291    | 0.961 max. |
| 236    | 0.368      | 264    | 0.367 | 292    | 0.960      |
| 238    | 0.381      | 266    | 0.393 | 294    | 0.949      |
| 239    | 0.384 max. | 268    | 0.428 | 296    | 0.923      |
| 240    | 0.379      | 270    | 0.472 | 298    | 0.888      |
| 242    | 0.364      | 272    | 0.527 | 300    | 0.839      |
| 244    | 0.340      | 274    | 0.590 | 302    | 0.780      |
| 246    | 0.314      | 276    | 0.650 | 304    | 0.717      |
| 248    | 0.298      | 278    | 0.712 | 306    | 0.649      |
| 250    | 0.292 min. | 280    | 0.774 | 308    | 0.578      |
| 252    | 0.295      | 282    | 0.830 | 310    | 0.504      |
| 254    | 0.305      | 284    | 0.872 | 312    | 0.428      |
| 256    | 0.315      | 286    | 0.914 |        |            |

L'examen de la solution repère conduit à un résultat très important : la solution aqueuse d'acide thiobarbiturique évolue très lentement.

Solution dans l'Alcool isopropylique.

Pentothal (acide). On prépare 3 flacons,  $B_1$  flacon repère, puis  $B_2$  et  $B_3$  qui contiennent du cuivre.

La solution repère est stable après 140 heures (les solutions dans l'alcool isopropylique paraissent très stables).

Il apparaît que le maximum à  $237\text{ m}\mu$  est constant pendant 40 h. environ (dépendant de la surface utilisée) puis qu'il augmente un peu. Le minimum à  $252\text{ m}\mu$  augmente et le maximum à  $288\text{ m}\mu$  diminue.

Conc.  $0,00080\text{ g.} / 100,0\text{ cm}^3$  d'alcool isopropylique.

| $m\mu$   | $B_1$ |       |        | $B_2$ |       | $B_3$ |       | A |
|----------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|---|
|          | 0 h.  | 19 h. | 140 h. | 19 h. | 43 h. | 19 h. | 43 h. |   |
| 237 max. | 0.224 | 0.228 | 0.244  | 0.224 | 0.233 | 0.220 | 0.224 | A |
| 252 min. | 0.067 | 0.067 | 0.073  | 0.087 | 0.108 | 0.112 | 0.151 |   |
| 288 max. | 0.542 | 0.548 | 0.550  | 0.488 | 0.437 | 0.394 | 0.283 |   |

Le phénomène de décomposition dans ce solvant polaire est plus complexe que celui qui intervient dans le cyclohexane.

Les courbes présentent quelques caractères particuliers.

Il existe trois points fixes, le maximum a  $237\text{ m}\mu$  et les points  $263\text{ m}\mu$  et  $308,5\text{ m}\mu$ .

Spectre de  $B_3$  après 44 heures de contact avec le cuivre dans l'alcool isopropylique.

| $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A          |
|--------|------------|--------|-------|--------|------------|
| 230    | 0.206      | 258    | 0.150 | 288    | 0.284 max. |
| 232    | 0.214      | 260    | 0.152 | 290    | 0.283      |
| 234    | 0.221      | 262    | 0.154 | 292    | 0.277      |
| 236    | 0.224      | 264    | 0.158 | 294    | 0.266      |
| 237    | 0.225 max. | 266    | 0.163 | 296    | 0.252      |
| 238    | 0.224      | 268    | 0.171 | 298    | 0.232      |
| 240    | 0.216      | 270    | 0.182 | 300    | 0.211      |
| 242    | 0.203      | 272    | 0.195 | 302    | 0.189      |
| 244    | 0.185      | 274    | 0.211 | 304    | 0.166      |
| 246    | 0.170      | 276    | 0.225 | 306    | 0.145      |
| 248    | 0.159      | 278    | 0.240 | 308    | 0.127      |
| 250    | 0.153      | 280    | 0.255 | 310    | 0.112      |
| 252    | 0.151      | 282    | 0.265 | 312    | 0.102      |
| 254    | 0.150      | 284    | 0.275 | 314    | 0.093      |
| 256    | 0.150 min. | 286    | 0.282 | 316    | 0.089      |

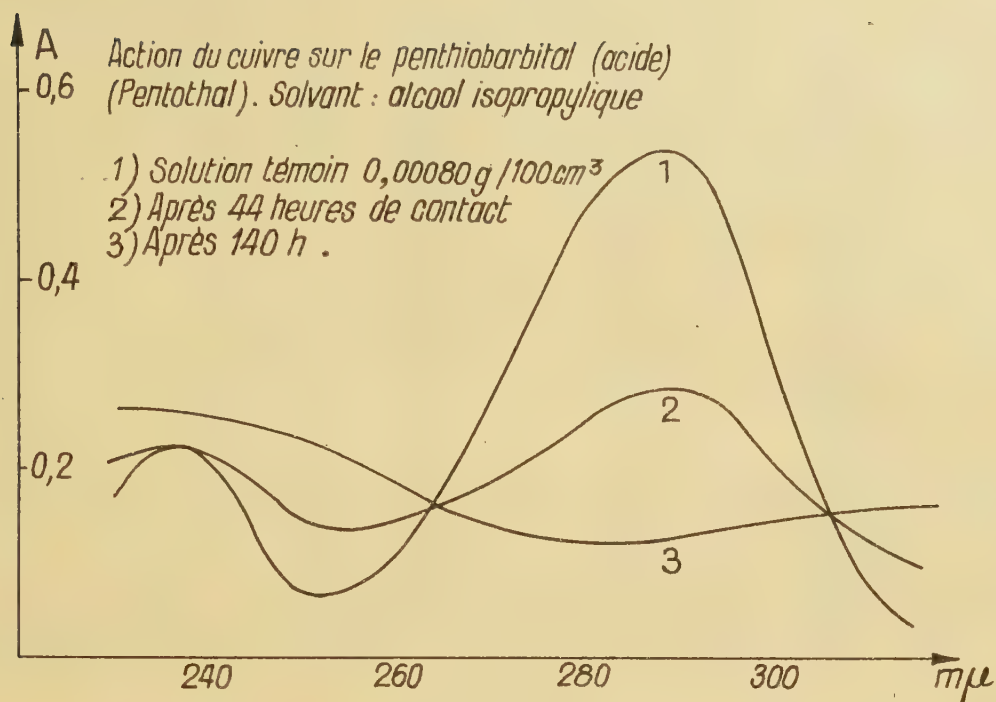


Fig. 7

Spectre de B<sub>3</sub> après 140 heures de contact avec le cuivre dans l'alcool isopropylique.

| $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A     |
|--------|-------|--------|------------|--------|-------|
| 230    | 0.267 | 256    | 0.207      | 288    | 0.126 |
| 232    | 0.265 | 258    | 0.196      | 290    | 0.128 |
| 234    | 0.263 | 260    | 0.186      | 292    | 0.130 |
| 236    | 0.261 | 262    | 0.174      | 294    | 0.133 |
| 237    | 0.258 | 264    | 0.164      | 296    | 0.135 |
| 238    | 0.259 | 266    | 0.154      | 298    | 0.138 |
| 240    | 0.254 | 268    | 0.144      | 300    | 0.140 |
| 242    | 0.248 | 270    | 0.137      | 302    | 0.141 |
| 244    | 0.244 | 272    | 0.133      | 304    | 0.143 |
| 246    | 0.240 | 274    | 0.128      | 306    | 0.144 |
| 248    | 0.234 | 276    | 0.123      | 308    | 0.146 |
| 250    | 0.229 | 278    | 0.123      | 310    | 0.147 |
| 252    | 0.224 | 280    | 0.121 min. | 312    | 0.150 |
| 254    | 0.217 | 282    | 0.121      | 314    | 0.152 |
|        |       | 284    | 0.123      | 316    | 0.156 |
|        |       | 286    | 0.124      | 318    | 0.158 |
|        |       |        |            | 320    | 0.160 |

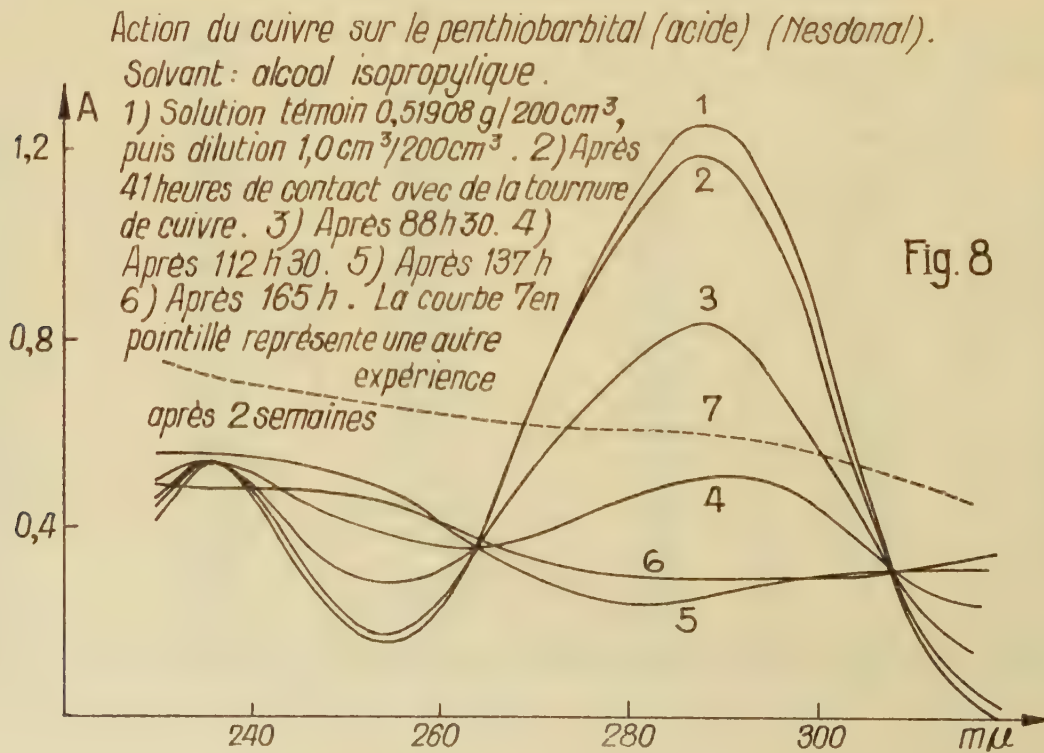
Après 44 heures le spectre de  $B_1$  ne change pas.

| $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A          | $m\mu$ | A     |
|--------|------------|--------|------------|--------|-------|
| 230    | 0.166      | 260    | 0.117      | 292    | 0.521 |
| 232    | 0.189      | 262    | 0.142      | 294    | 0.494 |
| 234    | 0.209      | 264    | 0.168      | 296    | 0.456 |
| 236    | 0.222      | 266    | 0.201      | 298    | 0.407 |
| 237    | 0.224 max. | 268    | 0.235      | 300    | 0.352 |
| 238    | 0.222      | 270    | 0.276      | 302    | 0.295 |
| 240    | 0.208      | 272    | 0.317      | 304    | 0.235 |
| 242    | 0.178      | 274    | 0.358      | 306    | 0.181 |
| 244    | 0.138      | 276    | 0.399      | 308    | 0.133 |
| 246    | 0.104      | 278    | 0.438      | 310    | 0.093 |
| 248    | 0.079      | 280    | 0.476      | 312    | 0.060 |
| 250    | 0.068      | 282    | 0.507      | 314    | 0.036 |
| 252    | 0.066 min. | 284    | 0.529      | 316    | 0.021 |
| 254    | 0.071      | 286    | 0.542      |        |       |
| 256    | 0.084      | 288    | 0.548 max. |        |       |
| 258    | 0.099      | 290    | 0.540      |        |       |

### Nesdonal (Acide).

Dans un autre essai on a également suivi les variations de la courbe d'absorption au cours du temps. On part d'une solution de Nesdonal (acide) dans l'alcool isopropylique 0,51908 g / 200 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite 1 cm<sup>3</sup> / 200 cm<sup>3</sup> pour voir si une différence d'origine peut mettre en évidence une différence de comportement. L'acide Nesdonal a le même point de fusion que l'acide isolé à partir de Pentothal. P.F. = 160°C (Kofler).

La figure 8 montre l'ensemble des résultats.



Le spectre de la solution témoin est identique à celui de l'acide Pentothal. Il y a deux maximums à 237 m $\mu$  et à 288 m $\mu$  et un minimum à 252 m $\mu$ . L'action du cuivre conduit aux mêmes résultats que pour l'acide Pentothal. Il existe trois points fixes dans la première partie de la réaction : le petit maximum à 237 m $\mu$  et les points à 263 m $\mu$  et à 308,5 m $\mu$ . Donc il n'y a pas une différence suivant l'origine.

Solution dans l'éther de pétrole.

On prépare trois flacons.

C<sub>1</sub> est le flacon repère, C<sub>2</sub> contient une feuille de cuivre, C<sub>3</sub> de la tournure de cuivre. La chute avec C<sub>3</sub> est plus rapide que celle de C<sub>2</sub> parce que la tournure de cuivre a une surface active beaucoup plus grande que la feuille de cuivre de C<sub>2</sub>, feuille de cuivre qui est parfaitement lisse.

Conc. 0,00075 g/ 100,0 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole.

| m $\mu$ | C <sub>1</sub>             |         |        | C <sub>2</sub> |        | C <sub>3</sub> |   |
|---------|----------------------------|---------|--------|----------------|--------|----------------|---|
|         | 0 h.                       | 19 h.   | 48 h.  | 19 h.          | 48 h.  | 19 h.          |   |
|         | dans un flacon             |         |        |                |        |                | A |
| 228     | 0.110                      | 0.101   | 0.084  | 0.012          | 0.003  | - 0.060        |   |
| min.242 | -0.020                     | +0.0016 | 0.026  | -0.008         | +0.008 | - 0.032        |   |
| max.282 | 0.489                      | 0.329   | 0.256  | 0.170          | 0.084  | 0.027          |   |
|         | dans une fiole<br>jaugée : |         |        |                |        |                |   |
|         | 0.110                      | 0.072   | 0.110  |                |        |                |   |
|         | -0.020                     | -0.038  | -0.007 |                |        |                |   |
|         | 0.480                      | 0.476   | 0.477  |                |        |                |   |

Des chiffres négatifs sont obtenus parce que les cuves ne sont pas identiques.

A cause de la volatilité de l'éther de pétrole, nous avons, pour ces solutions, opéré dans des cuves à galets de quartz maintenus par un anneau de laiton doré.

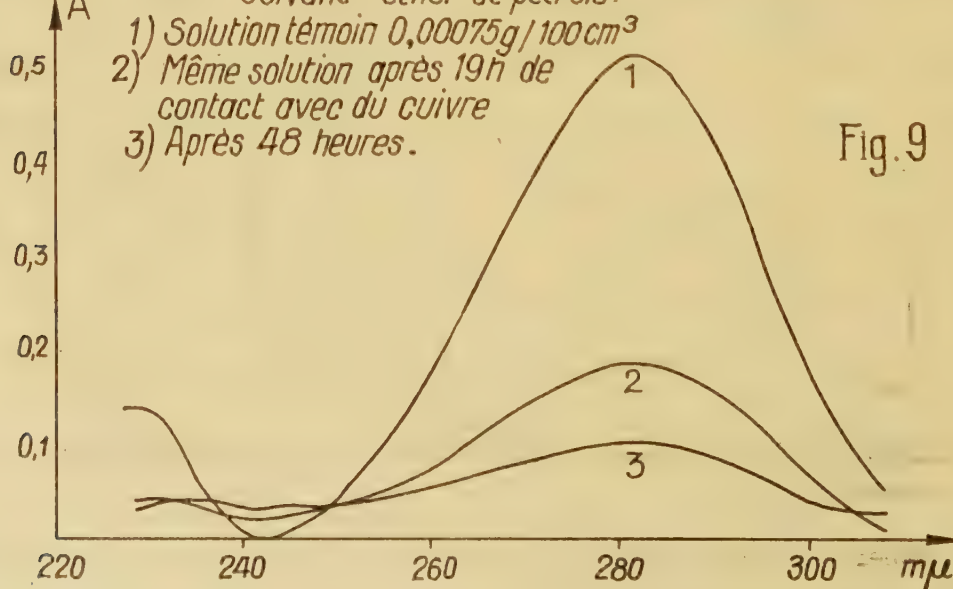
Spectre complet de  $C_1$  (solution repère) dès la mise en solution

| $m\mu$ | A           | $m\mu$ | A     | $m\mu$ | A          |
|--------|-------------|--------|-------|--------|------------|
| 228    | 0.110       | 254    | 0.067 | 282    | 0.489 max. |
| 229    | 0.114 max.  | 256    | 0.092 | 284    | 0.479      |
| 230    | 0.113       | 258    | 0.121 | 286    | 0.460      |
| 232    | 0.102       | 260    | 0.151 | 288    | 0.433      |
| 234    | 0.067       | 262    | 0.186 | 290    | 0.400      |
| 236    | 0.033       | 264    | 0.222 | 292    | 0.360      |
| 238    | 0.005       | 266    | 0.259 | 294    | 0.312      |
| 240    | -0.017      | 268    | 0.302 | 296    | 0.258      |
| 242    | -0.020 min. | 270    | 0.347 | 298    | 0.203      |
| 244    | -0.008      | 272    | 0.382 | 300    | 0.150      |
| 246    | -0.002      | 274    | 0.414 | 302    | 0.104      |
| 248    | +0.007      | 276    | 0.439 | 304    | 0.068      |
| 250    | 0.025       | 278    | 0.467 | 306    | 0.047      |
| 252    | 0.046       | 280    | 0.486 | 308    | 0.028      |

La solution est laissée dans les cuves pendant la nuit. Malgré une petite évaporation on trouve une diminution à 282  $m\mu$  , 0.489  $\rightarrow$  0.456 et une augmentation à 229  $m\mu$  , 0.114  $\rightarrow$  0.167 et à 242  $m\mu$  , - 0.020  $\rightarrow$  + 0.021.

Action du cuivre sur le penthiobarbital (acide) (Pentothal).

Solvant : ether de pétrole.



Spectre complet de  $C_2$  après 19 h. de contact avec le cuivre.

| m $\mu$ | A           | m $\mu$ | A     | m $\mu$ | A          |
|---------|-------------|---------|-------|---------|------------|
| 228     | 0.012       | 252     | 0.014 | 280     | 0.168      |
| 229     | 0.017       | 254     | 0.022 | 282     | 0.170 max. |
| 230     | 0.018       | 256     | 0.029 | 284     | 0.167      |
| 232     | 0.019       | 258     | 0.041 | 286     | 0.158      |
| 234     | 0.014       | 260     | 0.052 | 288     | 0.147      |
| 236     | 0.007       | 262     | 0.064 | 290     | 0.137      |
| 238     | 0.002       | 264     | 0.077 | 292     | 0.122      |
| 240     | -0.004      | 266     | 0.092 | 294     | 0.104      |
| 242     | -0.008 min. | 268     | 0.107 | 296     | 0.087      |
| 244     | 0           | 270     | 0.123 | 298     | 0.067      |
| 246     | +0.001      | 272     | 0.134 | 300     | 0.048      |
| 248     | 0           | 274     | 0.144 | 302     | 0.032      |
| 250     | +0.006      | 276     | 0.154 | 304     | 0.017      |
|         |             | 278     | 0.162 | 306     | 0.012      |

Spectre complet de  $C_2$  après 48 h.

| m $\mu$ | A     | m $\mu$ | A     | m $\mu$ | A          |
|---------|-------|---------|-------|---------|------------|
| 228     | 0.003 | 254     | 0.017 | 282     | 0.084 max. |
| 229     | 0.007 | 256     | 0.020 | 284     | 0.083      |
| 230     | 0.012 | 258     | 0.024 | 286     | 0.077      |
| 232     | 0.017 | 260     | 0.030 | 288     | 0.072      |
| 234     | 0.018 | 262     | 0.036 | 290     | 0.065      |
| 236     | 0.017 | 264     | 0.042 | 292     | 0.058      |
| 238     | 0.018 | 266     | 0.048 | 294     | 0.052      |
| 240     | 0.014 | 268     | 0.056 | 296     | 0.045      |
| 242     | 0.008 | 270     | 0.064 | 298     | 0.037      |
| 244     | 0.015 | 272     | 0.068 | 300     | 0.027      |
| 246     | 0.014 | 274     | 0.071 | 302     | 0.021      |
| 248     | 0.008 | 276     | 0.074 | 304     | 0.014      |
| 250     | 0.009 | 278     | 0.077 | 306     | 0.010      |
| 252     | 0.016 | 280     | 0.082 | 308     | 0.009      |

La solution repère a baissé progressivement mais beaucoup moins vite que les solutions au contact du cuivre.

Dans l'éther de pétrole il y a donc destruction très nette de la substance étudiée.

# INFLUENCE DE LA SURFACE DU CUIVRE.

## Solution dans le cyclohexane.

On prépare une nouvelle solution de pentothal (acide) ( $0,00293 \text{ g/ } 200 \text{ cm}^3$ ) à l'aide laquelle on se propose d'étudier l'influence de la surface. On prend une feuille de cuivre que l'on traite par l'acide nitrique, l'eau, l'alcool et l'éther.

$A_1$  est la solution repère.  $A_2$  et  $A_3$  renferment  $25 \text{ cm}^3$  de solution au contact  $15 \text{ cm}^2$  de cuivre.  $A_4$  et  $A_5$  contiennent  $25 \text{ cm}^3$  de solution au contact de  $30 \text{ cm}^2$  de cuivre.

| m $\mu$ | $A_1$           |       |       | $A_2$                    |       | $A_3$                    |       | $A_4$                    |       | $A_5$                    |       |
|---------|-----------------|-------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
|         | 0 h.            | 19h30 | 42 h. | 19h30                    | 42 h. | 23 h.                    | 42 h. | 23 h.                    | 42 h. | 23 h.                    | 42 h. |
| max.230 | 0.529           | 0.536 | 0.530 | 0.510                    | 0.471 | 0.509                    | 0.470 | 0.460                    | 0.408 | 0.426                    | 0.375 |
| min.243 | 0.110           | 0.119 | 0.113 | 0.143                    | 0.124 | 0.161                    | 0.132 | 0.154                    | 0.142 | 0.138                    | 0.124 |
| max.282 | 1.300           | 1.300 | 1.300 | 1.180                    | 1.105 | 1.135                    | 1.090 | 1.010                    | 0.880 | 0.932                    | 0.819 |
|         | Solution témoin |       |       | Cuivre $15 \text{ cm}^2$ |       | Cuivre $15 \text{ cm}^2$ |       | Cuivre $30 \text{ cm}^2$ |       | Cuivre $30 \text{ cm}^2$ |       |

Le tableau suivant montre les résultats obtenus au bout de temps allant jusqu'à 259 heures.

| m $\mu$ | $A_1$ |       |          |     | $A_3$ |       |       |       | $A_5$ |       |       |       | Temps. |
|---------|-------|-------|----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|         | 230   | 243   | 282      | 309 | 230   | 243   | 282   | 309   | 230   | 243   | 282   | 309   |        |
| 0.529   | 0.110 | 1.300 |          |     |       |       |       |       |       |       |       |       | 0 h.   |
| 0.536   | 0.119 | 1.300 |          |     | 0.509 | 0.161 | 1.135 |       | 0.426 | 0.138 | 0.932 |       | 23 h.  |
| 0.530   | 0.113 | 1.300 |          |     | 0.470 | 0.132 | 1.09  |       | 0.375 | 0.124 | 0.819 |       | 43 h.  |
| 0.546   | 0.123 | 1.310 |          |     | 0.429 | 0.128 | 0.970 |       | 0.299 | 0.131 | 0.566 |       | 90 h.  |
| 0.542   | 0.120 | 1.300 | 0.082    |     | 0.397 | 0.119 | 0.884 | 0.080 | 0.229 | 0.119 | 0.385 | 0.078 | 120 h. |
| 0.520   | 0.111 | 1.290 | 0.075    |     | 0.358 | 0.103 | 0.812 | 0.072 | 0.177 | 0.108 | 0.271 | 0.075 | 140 h. |
|         |       |       |          |     | 0.367 | 0.136 | 0.757 | 0.087 | 0.203 | 0.166 | 0.203 | 0.116 | 163 h. |
| max.    | min.  | max.  | point    |     | 0.313 | 0.109 | 0.663 | 0.070 | 0.129 | 0.114 | 0.104 | 0.076 | 187 h. |
|         |       |       | isos-    |     | 0.314 | 0.143 | 0.580 | 0.091 | 0.155 | 0.144 | 0.112 | 0.096 | 210 h. |
|         |       |       | bestique |     | 0.276 | 0.141 | 0.470 | 0.091 | 0.172 | 0.157 | 0.117 | 0.106 | 259 h. |

Les résultats sont très intéressants, ils montrent, en effet, l'influence très nette de la surface. Des surfaces égales produisent des variations sensiblement analogues et de plus la baisse de l'absorption est environ doublée lorsque la surface double.

Autre essai dans le cyclohexane à partir du Nesdonal pour voir si une différence d'origine peut mettre en évidence une différence de comportement. On prépare une solution de l'acide (Conc. 0,00229 / 200 cm<sup>3</sup>).

Le flacon étudié renferme 25 cm<sup>3</sup> de solution pour une surface de cuivre de 45 cm<sup>2</sup>.

On mesure les absorptions au bout de temps connus.

On trouve :

| Temps  | 230 mμ | 243 mμ | 282 mμ | 309 mμ |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 h.   | 0.459  | 0.104  | 1.120  | 0.074  |
| 3 h.   | 0.445  | 0.161  | 0.945  | 0.097  |
| 19 h.  | 0.326  | 0.131  | 0.658  | 0.084  |
| 26 h.  | 0.312  | 0.141  | 0.592  | 0.094  |
| 68 h.  | 0.248  | 0.156  | 0.366  | 0.109  |
| 93 h.  | 0.215  | 0.155  | 0.268  | 0.104  |
| 117 h. | 0.214  | 0.174  | 0.216  | 0.117  |
| 141 h. | 0.202  | 0.189  | 0.157  | 0.128  |
| 193 h. | 0.202  | 0.194  | 0.139  | 0.132  |
| 265 h. | 0.202  | 0.193  | 0.137  | 0.133  |

Solution dans l'alcool isopropylique.

On a préparé une solution (conc. 0,00261 g/ 200 cm<sup>3</sup>) qui a été répartie dans une série de flacons de 30 cm<sup>3</sup>.

|                |                    |                                                        |
|----------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
| A <sub>1</sub> | 25 cm <sup>3</sup> | de solution sans cuivre                                |
| A <sub>2</sub> | "                  | " au contact de 16 cm <sup>2</sup> de cuivre           |
| A <sub>3</sub> | "                  | " au contact de 32 cm <sup>2</sup> de cuivre           |
| A <sub>4</sub> | "                  | " cuivre déjà utilisé 15,5 cm <sup>2</sup> (Cu réduit) |
| A <sub>5</sub> | "                  | " cuivre déjà utilisé 31 cm <sup>2</sup>               |
| A <sub>6</sub> | "                  | " tournure à grande surface réelle.                    |

Les résultats apparaissent dans le tableau suivant :

| $m\mu$   | $A_1$ |       |       | $A_2$ |       | $A_3$ |       | $A_4$ |       | $A_5$ |       | $A_6$ |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | 0 h.  | 20 h. | 44 h. | 20 h. | 44 h. | 20 h. | 44 h. | 20 h. | 44 h. | 20 h. | 44 h. | 20 h. | 44 h. |
| max. 237 | 0,492 | 0,512 | 0,512 | 0,518 | 0,518 | 0,528 | 0,540 | 0,522 | 0,562 | 0,518 | 0,527 | 0,513 | 0,519 |
| min. 252 | 0,148 | 0,157 | 0,160 | 0,228 | 0,314 | 0,301 | 0,478 | 0,424 | 0,496 | 0,236 | 0,363 | 0,315 | 0,444 |
| 264      |       | 0,375 | 0,377 | 0,375 | 0,359 | 0,377 | 0,354 | 0,354 | 0,430 |       | 0,376 | 0,355 |       |
| 263      |       |       | 0,348 | 0,354 | 0,351 | 0,364 | 0,366 | 0,359 | 0,426 | 0,355 | 0,354 | 0,347 | 0,356 |
| max. 288 | 1,200 | 1,220 | 1,220 | 1,030 | 0,750 | 0,839 | 0,294 | 0,429 | 0,364 |       | 0,645 | 0,724 | 0,339 |
| 308,5    |       |       | 0,267 | 0,272 | 0,274 | 0,280 | 0,292 | 0,284 | 0,379 |       | 0,282 | 0,273 | 0,279 |

Les longueurs d'onde 263  $m\mu$  et 308,5  $m\mu$  présentent des points isosbestiques dans la première partie de la décomposition.

La vitesse dépend de la surface et de sa nature. La tournure et le cuivre réduits sont très actifs. On retrouve les mêmes chiffres pour des surfaces ayant subi le même traitement et ayant la même valeur.

L'observation de la catalyse a été poursuivie avec les deux flacons  $A_2$  et  $A_3$ .

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant....

| A <sub>2</sub> |        |        |        |         | A <sub>3</sub> |        |        |        |         | Temps   |
|----------------|--------|--------|--------|---------|----------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 237 mμ         | 252 mμ | 263 mμ | 288 mμ | 308,5mμ | 237 mμ         | 252 mμ | 263 mμ | 288 mμ | 308,5mμ |         |
| 0.512          | 0.157  | 0.348  | 1.220  | 0.289   | 0.512          | 0.157  | 0.348  | 1.220  | 0.289   | 0 heure |
| 0.518          | 0.228  | 0.364  | 1.030  |         | 0.528          | 0.301  | 0.364  | 0.839  |         | 20 -    |
| 0.518          | 0.314  | 0.351  | 0.750  |         | 0.540          | 0.478  | 0.366  | 0.294  |         | 44 -    |
| 0.530          | 0.354  | 0.361  | 0.678  | 0.289   | 0.546          | 0.497  | 0.369  | 0.247  | 0.297   | 50 -    |
| 0.530          | 0.418  | 0.358  | 0.460  | 0.289   | 0.590          | 0.519  | 0.431  | 0.349  | 0.375   | 68 -    |
| 0.550          | 0.459  | 0.374  | 0.395  | 0.297   | 0.601          | 0.523  | 0.458  | 0.407  | 0.416   | 75 -    |
| 0.550          | 0.499  | 0.369  | 0.246  | 0.295   | 0.630          | 0.544  | 0.501  | 0.481  | 0.468   | 92 -    |
| 0.570          | 0.510  | 0.406  | 0.307  | 0.343   | 0.655          | 0.576  | 0.533  | 0.510  | 0.483   | 115 -   |
| 0.598          | 0.518  | 0.478  | 0.465  | 0.450   | 0.715          | 0.642  | 0.601  | 0.571  | 0.548   | 165 -   |
| 0.617          | 0.540  | 0.500  | 0.476  | 0.461   | 0.742          | 0.674  | 0.631  | 0.596  | 0.530   | 189 -   |
| 0.630          | 0.557  | 0.520  | 0.507  | 0.472   | 0.759          | 0.692  | 0.650  | 0.615  | 0.549   | 213 -   |
| 0.670          | 0.605  | 0.557  | 0.544  | 0.484   | 0.820          | 0.755  | 0.715  | 0.672  | 0.568   | 286 -   |
| 0.670          | 0.651  | 0.601  | 0.583  | 0.510   | 0.825          | 0.785  | 0.753  | 0.708  | 0.582   | 361 -   |
| 0.688          | 0.652  | 0.623  | 0.598  | 0.519   | 0.860          | 0.826  | 0.792  | 0.742  | 0.617   | 405 -   |
| 0.721          | 0.688  | 0.659  | 0.628  | 0.528   | 0.933          | 0.895  | 0.859  | 0.792  | 0.640   | 525 -   |

ESSAIS AVEC D'AUTRES METAUX OU AVEC DES SELS.

Des expériences comparables à celles effectuées avec le cuivre sont conduites avec du zinc. Trois flacons sont préparés avec du cyclohexane contenant 0,00293 g de Pentothal (acide) pour 200 cm<sup>3</sup>. Le N° 1 est la solution témoin. Les deux autres, N° 2 et N° 3, sont additionnés de zinc pur pour analyse. Les résultats suivants montrent qu'aucune action ne se manifeste.

| Longueur d'onde en mμ | N° 1  |       |       | N° 2  | N° 3  |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 230 max.              | 0,529 | 0,530 | 0,530 | 0,533 | 0,534 |
| 243 min.              | 0,110 | 0,119 | 0,113 | 0,125 | 0,125 |
| 282' max.             | 1,300 | 1,300 | 1,300 | 1,285 | 1,290 |
| Temps en heures       | 0 h.  | 20 h. | 42 h. | 20 h. | 43 h. |

A partir d'une solution de Nesdonal (acide) dans le cyclohexane 0,00053 g / 100 cm<sup>3</sup>, nous avons également pu montrer que certains composés du cuivre ont une action. Les expériences sont effectuées avec 10 cm<sup>3</sup> de la solution additionnés de composé cuivrique.

| Longueur d'onde en mμ | Solution témoin |       | Cu SO <sub>4</sub><br>5 H <sub>2</sub> O | Cu Cl <sub>2</sub><br>2 H <sub>2</sub> O | Cu SO <sub>4</sub><br>anhydre | Cu O  | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>6 H <sub>2</sub> O |
|-----------------------|-----------------|-------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|-------|---------------------------------------------------------|
| 233                   | 0,196           | 0,194 | 0,196                                    | 0,145                                    | 0,096                         | 0,084 | 0,134                                                   |
| 243 min.              | 0,057           | 0,057 | 0,062                                    | 0,048                                    | 0,034                         | 0,089 | 0,057                                                   |
| 282 max.              | 0,484           | 0,485 | 0,473                                    | 0,344                                    | 0,207                         | 0,087 | 0,268                                                   |
| Temps en heures       | 0 h.            | 42 h. | 42 h.                                    | 42 h.                                    | 42 h.                         | 42 h. | 42 h.                                                   |

Le tableau montre que le sulfate de cuivre cristallisé n'a qu'une faible action, tandis que d'autres sels, tels que le Cu SO<sub>4</sub> anhydre et l'oxyde de cuivre ont une action considérable.

Nous avons effectué des expériences analogues avec l'étain, le zinc et le fer.

A partir d'une solution dans le cyclohexane de Nesdonal (acide) de 0,00227 g/200 cm<sup>3</sup> nous avons préparé quatre flacons.

N° 1 Solution témoin

N° 2 15 cm<sup>3</sup> de la solution témoin additionnés d'aiguilles de zinc pur.

N° 3 15 cm<sup>3</sup> au contact de pastilles d'étain.

N° 4 15 cm<sup>3</sup> avec des lames de fer.

Les métaux sont lavés à l'acide nitrique. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant.

| Longueur<br>d'onde<br>en mμ | N° 1<br>Solution témoin |        |        | N° 2<br>Zn |        | N° 3<br>Sn |        | N° 4<br>Fe |        |
|-----------------------------|-------------------------|--------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|                             |                         |        |        |            |        |            |        |            |        |
| 235                         | 0,388                   | 0,389  | 0,384  | 0,374      | 0,370  | 0,364      | 0,345  | 0,027      | 0,010  |
| 243 min.                    | 0,123                   | 0,123  | 0,113  | 0,111      | 0,111  | 0,117      | 0,106  | 0,024      | 0,007  |
| 282 max.                    | 1,085                   | 1,085  | 1,120  | 1,058      | 1,065  | 1,018      | 0,990  | 0,037      | 0,020  |
| Temps<br>en heures          | 0 h.                    | 119 h. | 259 h. | 119 h.     | 259 h. | 119 h.     | 259 h. | 119 h.     | 259 h. |

On effectue ensuite des expériences à partir de la même solution de Nesdonal dans le cyclohexane avec du fil de fer de clavecin traité.

On obtient les résultats suivants.

| Longueur<br>d'onde<br>en mμ | N° 1<br>Solution témoin |        | N° 2<br>Fil de clavecin |       | N° 3<br>Fil de clavecin |       |
|-----------------------------|-------------------------|--------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
|                             |                         |        |                         |       |                         |       |
| 235                         | 0,388                   | 0,394  | 0,384                   | 0,386 | 0,381                   | 0,381 |
| 243 min.                    | 0,123                   | 0,134  | 0,125                   | 0,128 | 0,128                   | 0,129 |
| 282 max.                    | 1,085                   | 1,09   | 1,07                    | 1,07  | 1,05                    | 1,05  |
| Temps en<br>heures          | 0 h.                    | 300 h. | 54 h.                   | 77 h. | 54 h.                   | 77 h. |

On voit que l'étain, le zinc et le fil de fer de clavecin n'ont aucune action tandis que le fer en lames lavé à l'acide nitrique a une action considérable. On a trouvé des traces de cuivre dans le fer spécialement dans les lames (6).

Des essais plus détaillés s'imposent pour résoudre la question de l'action du fer au point de vue de la surface et de la teneur en cuivre.

Des expériences analogues sont faites dans l'alcool isopropylique à partir d'une solution de Nesdonal 0,00143 g/100 cm<sup>3</sup>.

N° 1 Solution témoin.

N° 2 15 cm<sup>3</sup> de solution témoin et aiguilles de zinc.

N° 3 15 cm<sup>3</sup> avec des pastilles d'étain.

N° 4 15 cm<sup>3</sup> avec des lames de fer.

Les métaux sont lavés à l'acide nitrique.

| Longueur<br>d'onde<br>en mμ | N° 1<br>Solution témoin |        | N° 2<br>Zn | N° 3<br>Sn | N° 4<br>Fe (lames) |        |
|-----------------------------|-------------------------|--------|------------|------------|--------------------|--------|
|                             |                         |        |            |            |                    |        |
| 237 max.                    | 0,592                   | 0,608  | 0,582      | 0,599      | 0,612              | 0,620  |
| 252 min.                    | 0,206                   | 0,220  | 0,229      | 0,209      | 0,397              | 0,442  |
| 288 max.                    | 1,410                   | 1,410  | 1,390      | 1,400      | 0,845              | 0,690  |
| Temps en<br>heures          | 0 h.                    | 120 h. | 120 h.     | 120 h.     | 0 h.               | 120 h. |

On trouve également que le fer en lames lavé à l'acide nitrique a une action tandis que le zinc et l'étain ne modifient pas la solution.

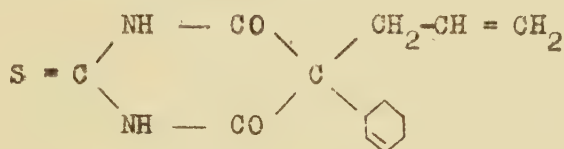
# ETUDE SYSTEMATIQUE DE L'ACTION DU CUIVRE SUR DIVERS COMPOSES

## SULFURES

### KEMITHAL (ACIDE)

Nous avons procédé à des essais analogues avec l'acide allyl-5 (cyclohexé-nyl-2)-5 thio-2 malonylurée.

P.M. 264.3



#### Préparation de l'acide :

On part du KEMITHAL sodique Avlon. On en fait une solution dans l'eau distillée. On filtre et déplace l'acide, qui précipite, avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. Le précipité est recueilli sur filtre, lavé plusieurs fois à l'eau distillée. On effectue ensuite une recristallisation dans l'alcool dilué. Finalement on sèche à l'étuve à 100°. P.F. = 144°C (Kofler).

#### Etude dans l'alcool isopropylique

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique.

Conc. 0,00320 g / 100 cm<sup>3</sup>. On en prend 20 cm<sup>3</sup> qu'on amène à 50 cm<sup>3</sup>.

La solution diluée est ensuite divisée en trois flacons.

N° 1 Solution témoin

N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution initiale sont additionnés de tournure de cuivre. Le cuivre est lavé comme nous l'avons indiqué pour le Nesdonal.

N° 3 20 cm<sup>3</sup> de la solution initiale sont additionnés d'environ deux fois plus de cuivre que dans le flacon n° 2.

Le tableau donne les valeurs de l'absorption A pour les points remarquables de la courbe d'absorption.

| N° 1<br>Solution témoin |        |        | N° 2   |       | N° 3  |       |         | Longueur<br>d'onde<br>en m $\mu$ |
|-------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|---------|----------------------------------|
| 0,400                   | 0,400  | 0,422  | 0,431  | 0,459 | 0,439 | 0,498 | 0,565   | 238 max.                         |
| 0,168                   | 0,168  | 0,168  | 0,298  | 0,368 | 0,385 | 0,443 | 0,482   | 252 min.                         |
| 0,334                   | 0,328  | 0,333  | 0,329  | 0,330 | 0,332 | 0,348 | 0,428   | 264 point isos-<br>bestique.     |
| 1,125                   | 1,110  | 1,110  | 0,667  | 0,457 | 0,389 | 0,259 | 0,397   | 290 max.                         |
| 0,250                   | 0,240  | 0,252  | 0,250  | 0,255 | 0,254 | 0,277 | 0,387   | 311 point isos-<br>bestique      |
| 0 h.                    | 18h.30 | 43h.30 | 17h.30 | 43h.  | 18h.  | 43h.  | 120h.30 | Temps en heures                  |

Le tableau montre que la solution témoin reste toujours inchangée. On voit que dans les autres flacons le cuivre cause un changement de la courbe d'absorption. Ce changement est plus important avec la solution n° 3 qu'avec la solution n° 2 qui contient moins de cuivre. Le maximum à 238 m $\mu$  et le minimum à 252 m $\mu$  augmentent, le maximum principal diminue rapidement, puis il remonte ensuite faiblement. On observe deux points fixes à 264 m $\mu$  et 311 m $\mu$ .

Les solutions en expérience se colorent peu à peu en jaune clair. Elles restent limpides et le cuivre paraît non attaqué.

Les variations de la courbe d'absorption ont été suivies au cours du temps.

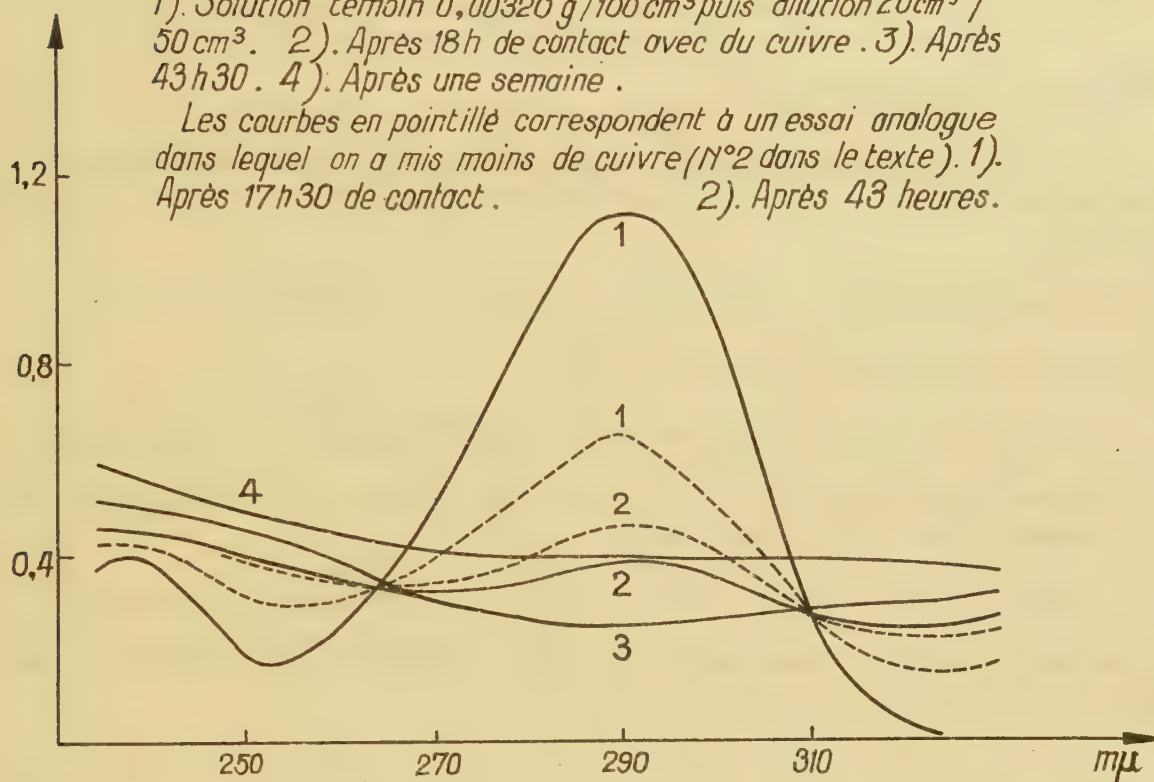
La figure 10 montre l'ensemble des résultats.

Fig. 10

Action du cuivre sur l'acide allyl-5 (cyclohexényl-2)-5 thiobarbiturique (Kémithal). Solvant : alcool isopropylique.

1). Solution témoin 0,00320 g/100 cm<sup>3</sup> puis dilution 20 cm<sup>3</sup> / 50 cm<sup>3</sup>. 2). Après 18 h de contact avec du cuivre. 3). Après 43 h 30. 4). Après une semaine.

Les courbes en pointillé correspondent à un essai analogue dans lequel on a mis moins de cuivre (N°2 dans le texte). 1). Après 17 h 30 de contact. 2). Après 43 heures.



Dans le flacon n° 3 on voit que les transformations sont plus rapides que dans le flacon n° 2 par suite de la plus grande surface de cuivre mise en expérience, mais l'allure des courbes reste la même.

Toutes les courbes passent par deux points fixes à 264 mμ et 311 mμ. Le maximum à 238 mμ et le minimum à 252 mμ augmentent. Par contre le maximum principal à 290 mμ diminue. Le tout continue ainsi pendant un certain temps (courbe 3). Par la suite les points fixes commencent à varier. La courbe passe au-dessus des points fixes. Le petit maximum et le minimum augmentent ainsi que le grand maximum. Il semble que la courbe 4 corresponde à la fin de la décomposition catalytique car le spectre du flacon n° 3 n'a pas varié après 120 h., ni même après une semaine.

L'allure de la transformation est donc très semblable à celle du Pentothal, excepté que pour ce dernier le petit maximum reste constant durant la première partie de la décomposition.

Les points isosbestiques indiquent que pendant la première partie de la catalyse les molécules qui ont disparu ont été remplacées par d'autres molécules présentant la même absorption pour les longueurs d'onde de 264 m $\mu$  et 311 m $\mu$ . Il paraît difficile d'admettre que l'on a affaire à seulement deux espèces différentes de molécules <sup>†</sup>. Nous avons d'ailleurs exposé ce problème précédemment (page 13).

### Etude dans le cyclohexane.

On prépare une solution devant renfermer 0,00095 g du même acide que précédemment pour 100 cm<sup>3</sup> de cyclohexane. La dissolution est pénible et non absolument complète.

On procède alors aux essais suivants avec la solution ainsi saturée.

On prépare trois solutions :

- N° 1 Solution témoin (solution initiale) conservée dans la fiole jaugée.
- N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution initiale sont mis au contact de tournure de cuivre lavée comme indiqué plus haut.
- N° 3 Même expérience qu'au n° 2 mais en ajoutant davantage de cuivre.

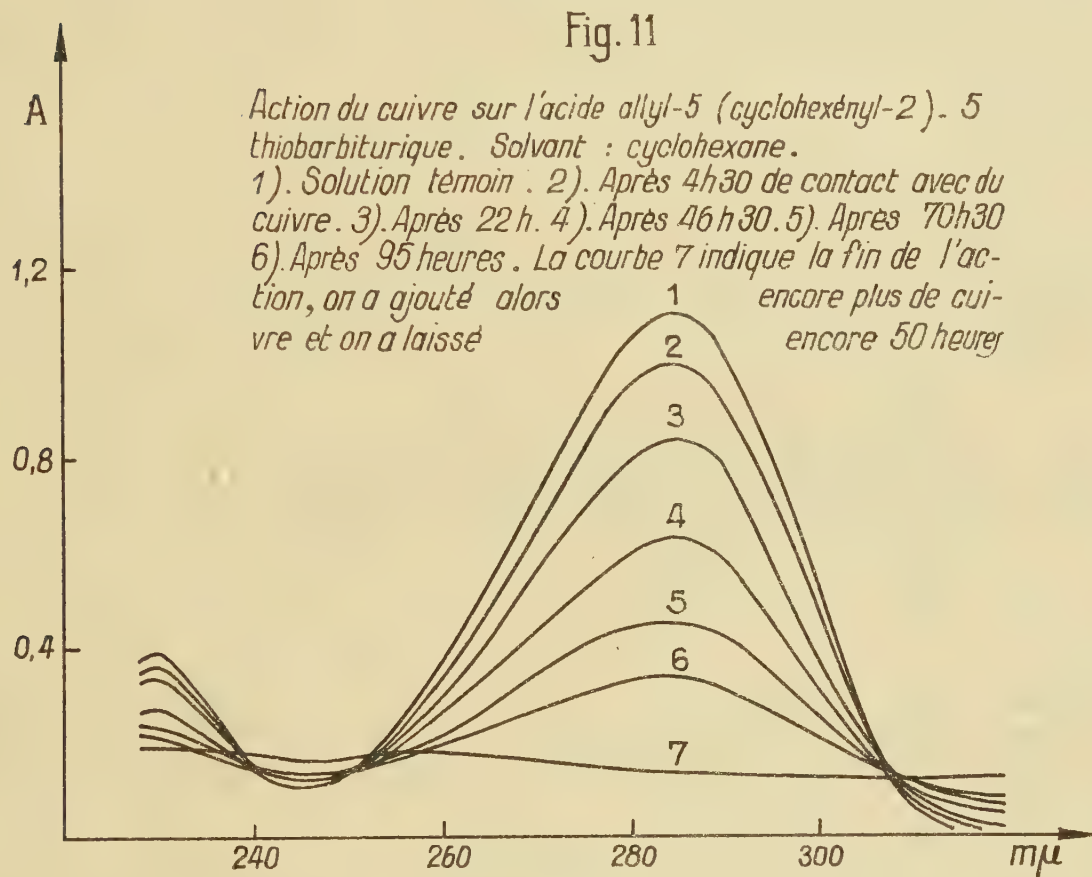
Les solutions 2 et 3 sont mises dans des flacons en verre blanc bouchés à l'émeri.

| N°1<br>Solution témoin |       |       | N°2   |       | N°3   |       |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en m $\mu$ |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|
| 0,387                  | 0,387 | 0,390 | 0,364 | 0,338 | 0,357 | 0,339 | 0,268 | 0,239 | 229,5 max.                       |
| 0,109                  | 0,110 | 0,109 | 0,132 | 0,123 | 0,112 | 0,136 | 0,117 | 0,130 | 244 min.                         |
| 1,110                  | 1,110 | 1,115 | 0,958 | 0,892 | 1,010 | 0,840 | 0,640 | 0,466 | 284 max.                         |
| 0,122                  |       |       |       |       | 0,126 | 0,126 | 0,109 | 0,117 | 307,5 point<br>isosbestique.     |
| On.                    | 47h.  | 71h.  | 47h.  | 71h.  | 4h.30 | 22h.  | 46h30 | 70h30 | Temps en<br>heures.              |

( <sup>†</sup> ) Analytical Absorption Spectroscopy. MELLON. John Wiley, N.Y. 1950.

Le tableau montre que la solution témoin ne s'altère pas, alors que pendant le même temps le cuivre provoque une transformation plus grande dans l'essai n° 3 que dans l'essai n° 2. L'influence de la surface de cuivre est encore ici très nette. Les solutions restent, pendant les essais, limpides et incolores. Le cuivre ne paraît pas attaqué. La transformation a été suivie en fonction du temps jusqu'à 143 h.

Les résultats sont reportés sur la figure 11.

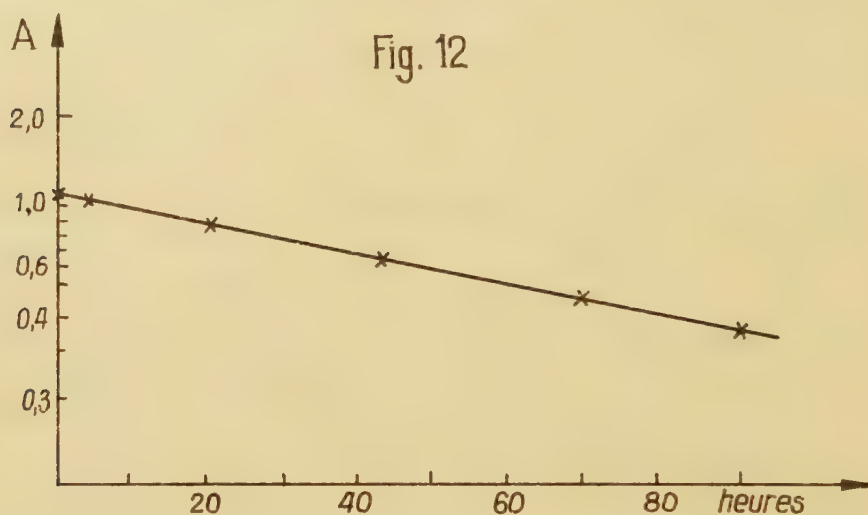


On voit que le petit maximum à 229,5 mμ et le grand maximum à 284 mμ diminuent régulièrement. Il y a en outre deux points fixes, un troisième sensiblement fixe, un minimum à 244 mμ. Les maximums et le minimum restent aux mêmes longueurs d'onde durant la catalyse.

La fin de la transformation paraît moins complexe dans le cyclohexane que dans l'alcool isopropylique.

Pour le grand maximum on représente les valeurs de l'absorption en fonction du temps sur papier millimétré semi-logarithmique, les ordonnées étant log A,

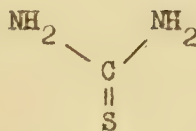
les abscisses le temps en heures (Fig.12). On obtient une ligne droite indiquant que la catalyse dans le cyclohexane est une réaction du premier ordre.



*Action du cuivre sur le Kémithal (acide).  
Solvant : cyclohexane. Variation de A en fonction  
du temps pour le maximum à 284 m $\mu$ . Les ab-  
sorbances sont ordonnées sur l'échelle logarithmi-  
que.*

THIOURÉE

P.M. = 76,12



La thiourée présentant la même structure moléculaire qu'une partie de la molécule des acides thiobarbituriques, il paraissait nécessaire d'étudier l'action du cuivre sur ce corps.

Le point de fusion du corps étudié est 179°C (Kofler).

Etude dans l'alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique à raison de 0,00173 g pour 100 cm<sup>3</sup> et on dilue ensuite au demi. Cette solution diluée est divisée en trois parties.

N° 1 Solution témoin.

N° 2 25 cm<sup>3</sup> de solution sont mis au contact de tournure de cuivre traitée comme indiqué plus haut.

N° 3 Même expérience que n° 2 avec davantage de cuivre.

Les trois solutions sont conservées dans de petits flacons de verre blanc bouchés à l'émeri.

| N° 1  |       | N° 2  | N° 3  | Longueur d'onde<br>en m μ |
|-------|-------|-------|-------|---------------------------|
| 0,685 | 0,670 | 0,017 | 0,009 | 230                       |
| 1,530 | 1,500 | 0,031 | 0,009 | 243 max.                  |
| 1,06  | 1,03  | 0,022 | 0,01  | 250                       |
| 0 h.  | 19 h. | 19 n. | 19 h. | Temps en heures           |

On voit que si la solution témoin reste constante, le cuivre a par contre une action énorme sur la thiourée. Craignant une erreur on prépare une nouvelle solution à 0,09797 g/ 100 cm<sup>3</sup> que l'on dilue 1 cm<sup>3</sup> / 200 cm<sup>3</sup>.

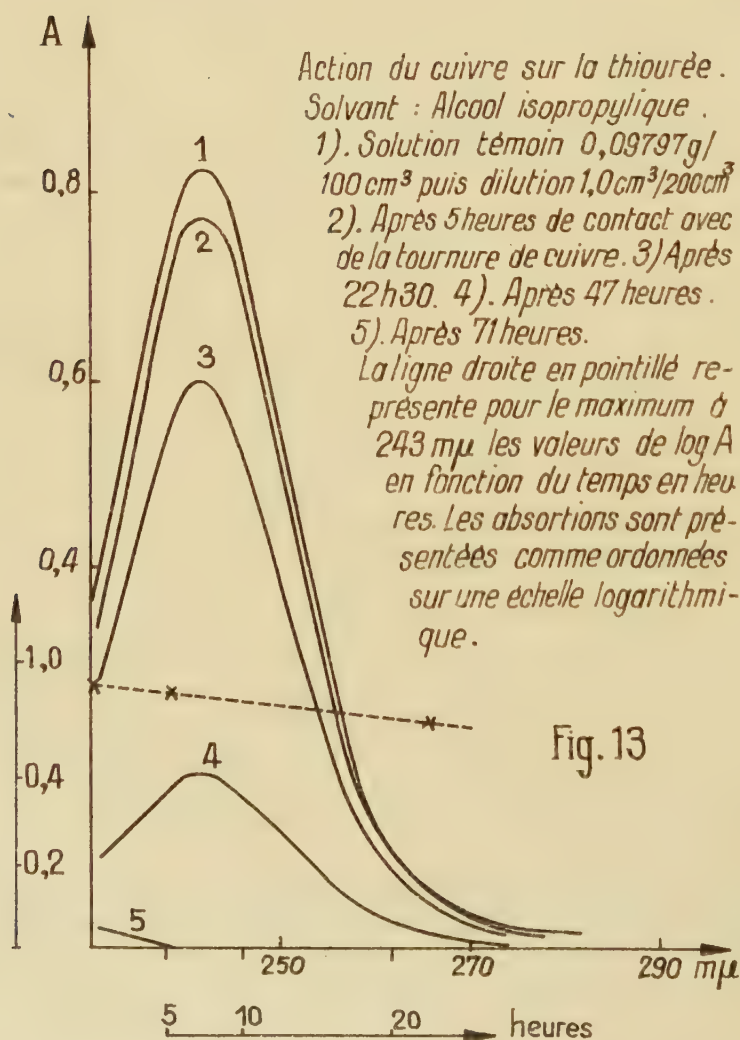
On prépare deux solutions.

A Solution témoin

B 25 cm<sup>3</sup> de solution additionnés de tournure de cuivre non traitée.

Les deux essais sont faits dans des flacons de verre blanc bouchés à l'émeri.

| A     |        | B      | Longueur d'onde en m $\mu$ |
|-------|--------|--------|----------------------------|
| 0,817 | 0,820  | 0,116  | 243 max.                   |
| 0,184 | 0,183  | 0,118  | 258                        |
| 0,127 | 0,130  | 0,115  | 260                        |
| 0,107 | 0,108  | 0,114  | 261                        |
| 0 h.  | 23h.30 | 23h.30 | Temps en heures            |



On retrouve le même phénomène. La solution témoin reste toujours inchangée, tandis que l'action du cuivre conduit à une diminution de l'absorption, surtout au maximum à 243 m $\mu$ . Les solutions deviennent troubles mais restent incolores. La surface du cuivre se noircit.

Les différentes courbes d'absorption représentant l'action du cuivre en fonction du temps sont rapportées sur la figure 13.

Tous les chiffres d'absorption diminuent. Le maximum à 243 m $\mu$  ne se déplace pas. A la fin on trouve une absorption insignifiante, indiquant que les corps formés, quels qu'ils soient, n'ont aucune absorption.

La courbe d'absorption est très simple. Le maximum a lieu vers les courtes longueurs d'onde.

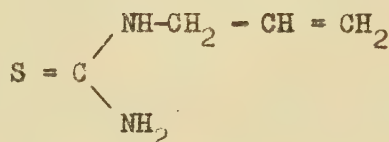
Pour le maximum à 243 m $\mu$  nous avons représenté les valeurs de l'absorption en fonction du temps sur papier millimétré semi-logarithmique, les ordonnées étant log A, les abscisses le temps en heures. On obtient tout d'abord une ligne droite indiquant que la catalyse est vraisemblablement au début une réaction du premier ordre.

On n'a pu faire d'essai dans le cyclohexane par suite de l'insolubilité de la thiourée dans ce solvant.

### ALLYLTHIOURÉE

L'allylthiourée (thiosinamine) ne différant de la thiourée que par le groupement allylique,

P.M. 116,2



il paraissait probable que l'allylthiourée soit également sensible à l'action du cuivre. P.F. = 74°C (Kofler).

#### Etude dans l'alcool isopropylique.

On a préparé une solution dans l'alcool isopropylique 0,0005 g/ 100 cm<sup>3</sup>. La solution est divisée en trois parties.

N° 1 Solution témoin.

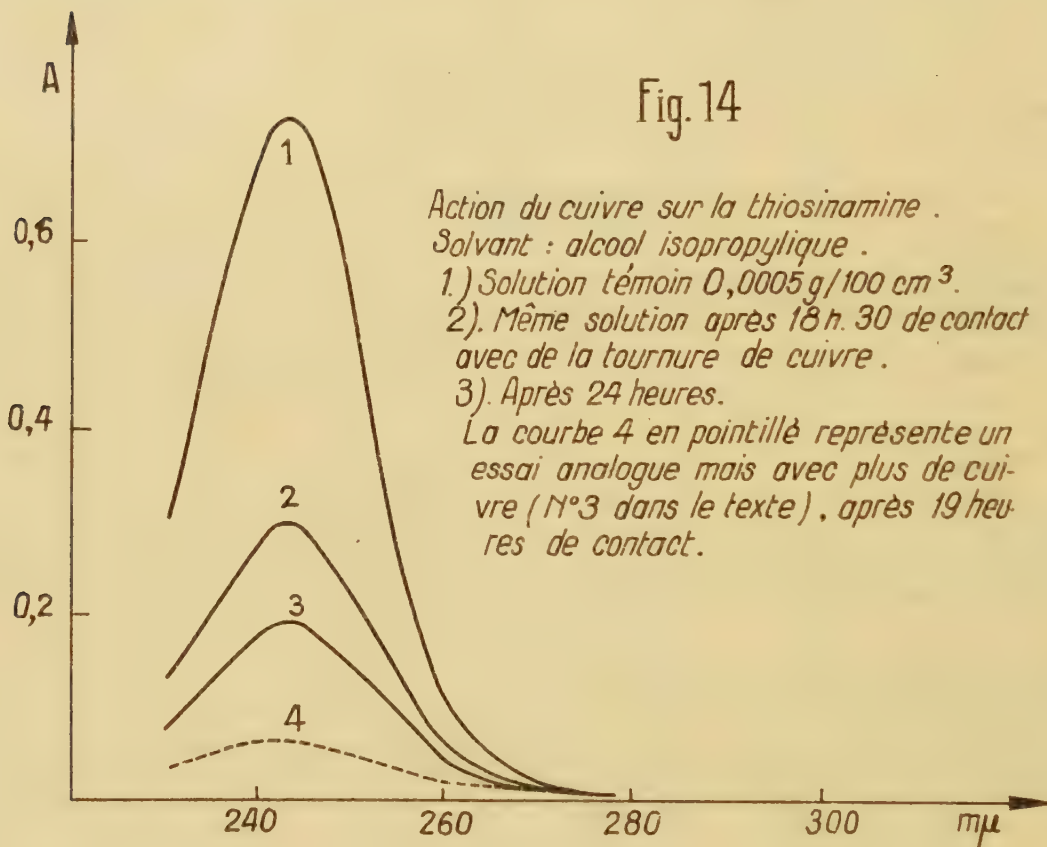
N° 2 25 cm<sup>3</sup> placé au contact de tournure de cuivre lavée.

N° 3 Même expérience que n° 2, mais avec un peu plus de cuivre.

Les solutions n° 2 et 3 sont placées dans de petits flacons de verre blanc, bouchés à l'émeri.

| N°1   |        |       | N°2   |      | N°3   |       | Longueur d'onde<br>en m $\mu$ |
|-------|--------|-------|-------|------|-------|-------|-------------------------------|
| 0,298 | 0,293  | 0,284 | 0,132 | 0    | 0,037 | 0,003 | 230                           |
| 0,734 | 0,728  | 0,718 | 0,297 | 0    | 0,069 | 0     | 243 max.                      |
| 0,123 | 0,123  | 0,127 | 0,058 | 0    | 0,021 | 0,006 | 260                           |
| 0 h.  | 19h.30 | 92 h. | 19h.  | 92h. | 19h.  | 92h.  | Temps en<br>heures            |

Le tableau montre qu'il n'y a aucun changement de la solution témoin après 20h. et que même après 92 h. il y a un changement négligeable. Dans les flacons avec du cuivre, au contraire, les absorptions sont nulles après 92 heures. La destruction dans la solution n° 3 est plus rapide car on a mis davantage de cuivre. Le cuivre se noircit.



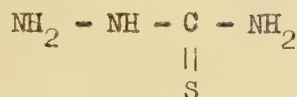
La figure 14 représente la transformation au cours du temps. La courbe d'absorption est de même forme que celle de la thiourée. En particulier la parfaite symétrie est respectée.

L'allylthiourée est trop peu soluble dans le cyclohexane pour que l'on puisse en faire une solution.

---

THIOSEMICARBAZIDE

P.M. 31,13



La formule voisine également de celle de la thiourée, fait prévoir une transformation analogue. La substance a été recristallisée dans l'eau. P.F. = 185° C (Kofler).

Etude dans l'alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique 0,00212 g/ 50 cm<sup>3</sup> que l'on dilue ensuite 25 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup>. On en fait trois fractions.

N° 1 Solution témoin.

N° 2 25 cm<sup>3</sup> de solution avec de la tournure de cuivre traitée dans un flacon de verre blanc bouché à l'émeri.

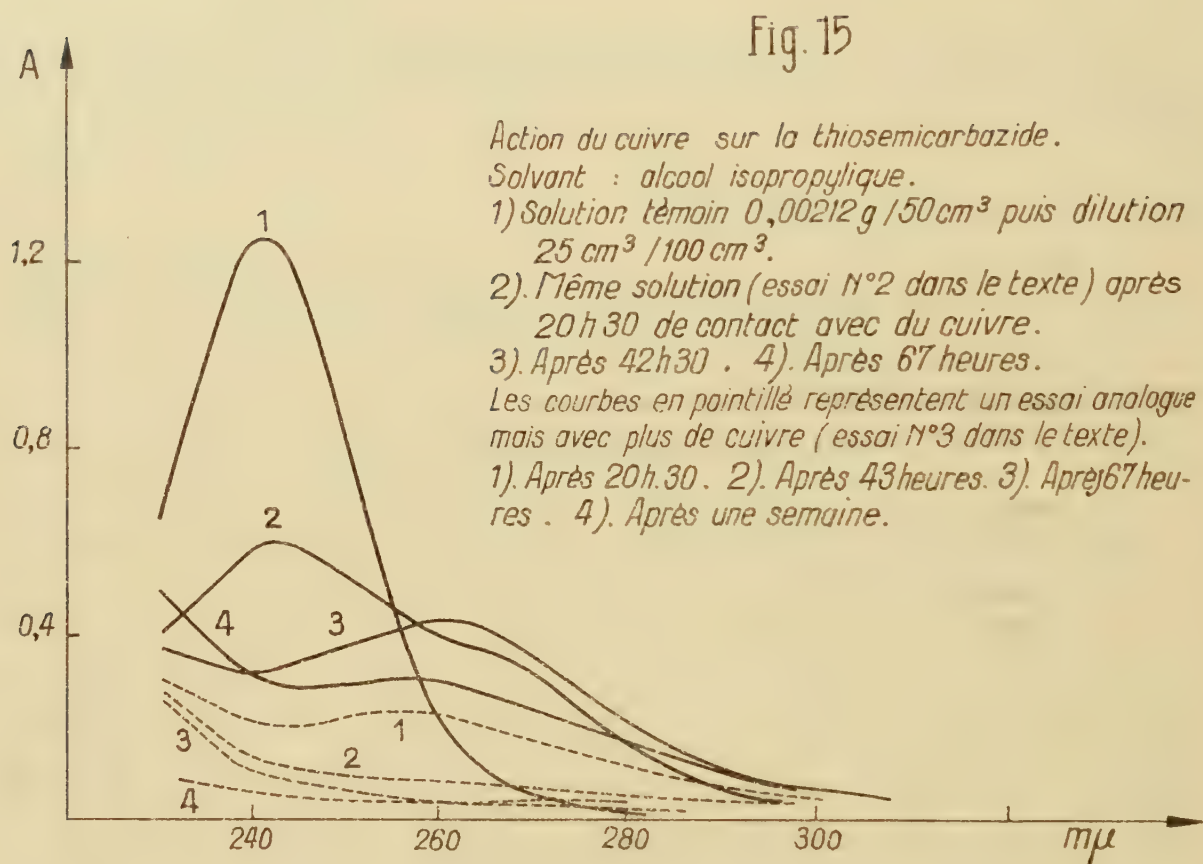
N° 3 Même expérience que le n° 2, mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N° 1  |       | N° 2   |        | N° 3   |       | Longueur d'onde<br>en m μ |
|-------|-------|--------|--------|--------|-------|---------------------------|
| 1,245 | 1,220 | 0,591  | 0,320  | 0,214  | 0,119 | 241,5 max.                |
| 0,658 | 0,650 | 0,404  | 0,366  | 0,308  | 0,284 | 230                       |
| 0,482 | 0,481 | 0,463  | 0,409  | 0,234  | 0,093 | 255                       |
| 0 h.  | 43h.  | 20h.30 | 42h.30 | 20h.30 | 43h.  | Temps en heures           |

La solution témoin reste à peu près inchangée pendant 43 heures. Le cuivre produit un changement de la courbe initiale, plus fort dans l'essai n° 3 où l'on a utilisé davantage de cuivre que dans l'essai n° 2. On a également vérifié que le cuivre non traité donne la même réaction.

Les solutions deviennent un peu opalescentes durant l'expérience, mais restent toujours incolores. La surface du cuivre se noircit.

La figure 15 permet de suivre les changements dans la courbe d'absorption en fonction du temps.



On voit que la destruction de la molécule de thiosemicarbazide est plus complexe que celle des autres corps déjà décrits. On aboutit également à des produits dérivés qui ne possèdent presque aucune absorption. Intermédiairement on a des nouveaux minimums et maximums. La destruction dans l'essai n° 3 est plus rapide que dans l'essai n° 2 qui contient moins de cuivre. L'allure de la catalyse est cependant la même.

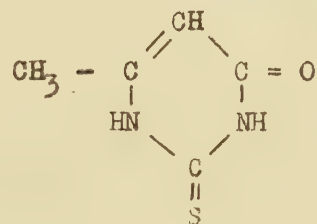
Il n'a pas été possible de faire un essai dans le cyclohexane par suite de l'insolubilité de la thiosemicarbazide dans ce solvant.

METHYLTHIOURACILE

---

On peut prédire, par analogie que le méthylthiouracile (méthyl-6 thio-2 uracile)

P.M. 142,2



doit être détruit également catalytiquement par le cuivre à cause de la présence du groupement  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  et de l'analogie de sa structure moléculaire avec celle des acides thiobarbituriques.

Etude dans l'alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique 0,00245 g/ 50 cm<sup>3</sup> et on la dilue 50 cm<sup>3</sup> / 200 cm<sup>3</sup>. Cette solution diluée sert à l'expérience suivante : On divise en quatre parties :

- |      |                                                                                                 |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N° 1 | Solution témoin                                                                                 |
| N° 2 | 30 cm <sup>3</sup> de la solution témoin, ajoutés à de la tournure de cuivre lavée.             |
| N° 3 | Même expérience qu'au n° 2, mais environ deux fois plus de cuivre.                              |
| N° 4 | 20 cm <sup>3</sup> de solution témoin et une certaine quantité de cuivre en feuilles, non lavé. |

Tous les essais sont effectués dans de petits flacons de verre blanc bouchés à l'émeri.

| N°1   |        |       | N°2    |       |       | N°3    |       |        | N°4   | Longueur<br>d'onde<br>en m $\mu$ |
|-------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|----------------------------------|
| 0,374 | 0,378  | 0,388 | 0,664  | 0,829 | 0,942 | 0,949  | 0,886 | 0,710  | 0,835 | 230                              |
| 0,229 | 0,234  | 0,252 | 0,500  | 0,658 | 0,762 | 0,761  | 0,747 | 0,615  | 0,694 | 243,5 min.                       |
| 0,742 |        | 0,780 | 0,739  | 0,759 | 0,763 |        | 0,654 | 0,547  | 0,630 | 261 point<br>fixe.               |
| 1,255 | 1,260  | 1,300 | 1,025  | 0,923 | 0,840 | 0,712  | 0,622 | 0,511  | 0,571 | 276 max.                         |
| 0,853 | 0,850  | 0,858 | 0,730  | 0,669 | 0,630 | 0,556  | 0,480 | 0,392  |       | 300                              |
| 0,500 |        | 0,508 | 0,500  | 0,502 | 0,515 |        | 0,435 | 0,351  | 0,364 | 309 point<br>fixe.               |
| 0 h.  | 19h.30 | 68h.  | 19h.30 | 44h.  | 68h.  | 19h.30 | 45h.  | 68h.30 | 24h.  | Temps en<br>heures               |

Les essais préliminaires montrent que la solution n° 1 reste presque inchangée au bout de 68 heures. Par contre le cuivre produit un changement de la courbe initiale d'absorption, le minimum à 243,5 m $\mu$  augmente, le maximum à 276 m $\mu$  diminue. Dans les expériences 3 et 4 dans lesquelles la quantité de cuivre est plus importante que dans 2, la destruction est plus rapide. Il apparaît aussi deux points pour lesquels l'absorption ne change pas pendant la première partie de la destruction.

Les solutions en expérience restent limpides, incolores, pendant toute la durée de l'essai. Le cuivre ne paraît pas attaqué. On a procédé à l'étude complète de l'absorption en fonction du temps. Les résultats sont réunis sur la figure 16. (voir page 63).

Au bout de 140 heures on a encore ajouté du cuivre à la solution n° 2 et on l'a abandonnée une semaine afin d'être certain d'obtenir la position finale de la courbe d'absorption.

Dans la première partie de la destruction, toutes les courbes passent par deux points fixes à 261 m $\mu$  et à 309 m $\mu$ . Dans cette période le minimum augmente régulièrement alors que le maximum diminue jusqu'à une position fixe. Toutes les courbes gardent sensiblement la même allure. On observe que le minimum à 243,5 m $\mu$  et le maximum à 276 m $\mu$  se déplacent au cours de la destruction catalytique. L'évolution, dans les expériences 3 et 4 est plus rapide, mais est par ailleurs identique à celle de l'essai n° 2.

En portant les valeurs de l'absorption (log A) du maximum à 276 en fonction du temps (en heures) sur papier millimétré semi-logarithmique, on obtient une ligne droite qui indique que la première partie de la décomposition catalytique dans l'alcool isopropylique du méthylthiouracile par le cuivre est une réaction du premier ordre.

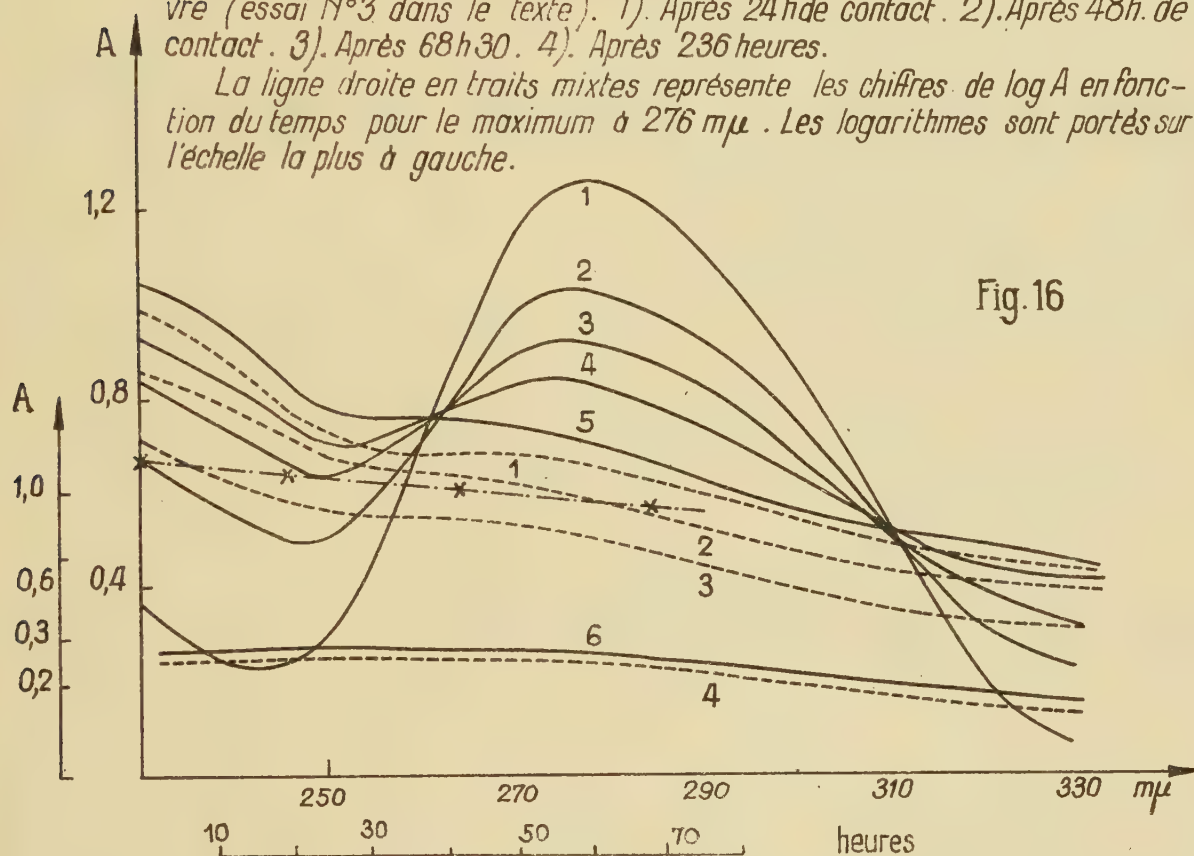
La solubilité est insuffisante dans le cyclohexane pour qu'on puisse effectuer des mesures.

Action du cuivre sur le méthyl-6 thio-2 uracile . Solvant : alcool isopropylique . 1). Solution témoin  $0,00245\text{g}/50\text{cm}^3$  et dilué  $50\text{cm}^3/200\text{cm}^3$ . 2) Même solution (essai N°2 dans le texte) après 19h30 de contact avec du cuivre . 3). Après 44 heures . 4). Après 68 heures . 5). Après 140 heures.

A l'essai N°2 est alors ajouté davantage de cuivre et on laisse en contact encore une semaine . 6.) Position finale.

Les courbes en pointillé représentent un essai analogue avec plus de cuivre (essai N°3 dans le texte). 1). Après 24 h de contact . 2). Après 48 h. de contact . 3). Après 68 h 30 . 4). Après 236 heures.

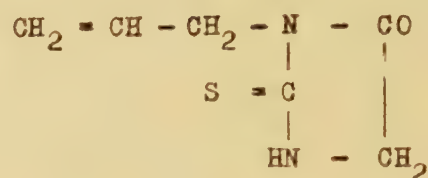
La ligne droite en traits mixtes représente les chiffres de  $\log A$  en fonction du temps pour le maximum à  $276\text{m}\mu$  . Les logarithmes sont portés sur l'échelle la plus à gauche.



# ALLYLTHIOHYDANTOINE

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de l'allyl-3 thio-2 hydantoïne.

P.M. = 156,2



Le corps a été recristallisé deux fois dans l'eau distillée chaude et froide, lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis séché à 50°. L'identité et la pureté sont vérifiées par le point de fusion. P.F. = 84°C (Kofler).

## Etude dans l'alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique 0,00153 g/ 50 cm<sup>3</sup> et on dilue 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.

La solution diluée est divisée en trois fractions :

N° 1 Solution témoin dans la fiole jaugée.

N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution additionnée de tournure de cuivre dans un flacon de verre blanc bouché à l'émeri. Le cuivre a été traité.

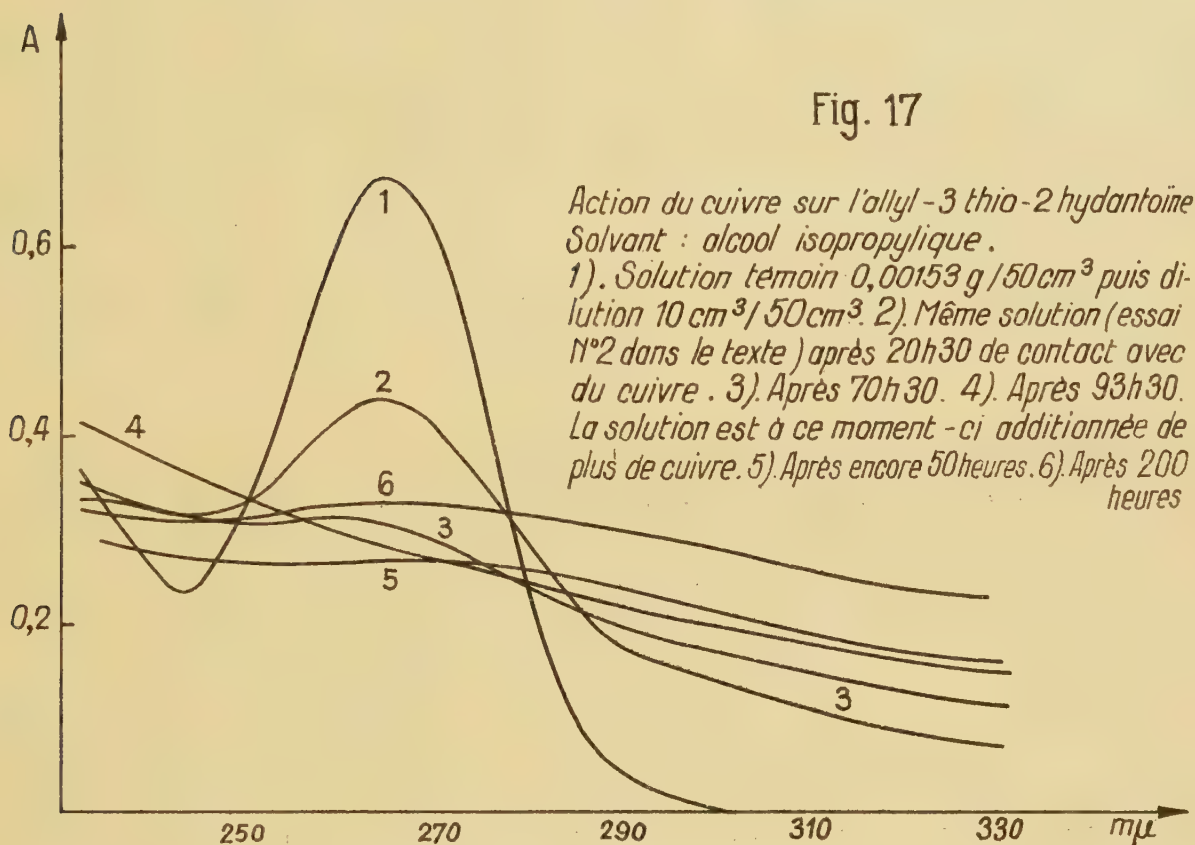
N° 3 Même expérience que la précédente mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N°1   |        | N°2    |        |        | N°3   |       |       | Longueur d'onde m μ |
|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|---------------------|
| 0,232 | 0,234  | 0,315  | 0,318  | 0,354  | 0,174 | 0,242 | 0,298 | 243 min.            |
| 0,682 | 0,685  | 0,438  | 0,306  | 0,284  | 0,243 | 0,226 | 0,247 | 265 max.            |
| 0 h.  | 21h.30 | 20h.30 | 70h.30 | 93h.30 | 21 h. | 71h.  | 94h.  | Temps en heures.    |

Le tableau montre que la solution témoin reste inchangée tandis que le cuivre produit un changement en 2 et 3. En 3, la transformation est plus rapide. Les solutions deviennent de plus en plus opalescentes mais restent incolores. Le cuivre paraît inattaqué.

On a noté les variations d'absorption au cours du temps.

Après 94 heures de contact on remet du cuivre dans le n° 2 pour être sûr d'obtenir la position finale de la courbe en fin de décomposition.



La destruction paraît être complexe dans l'alcool isopropylique. Il n'y a de points fixes que s'il y en a tout au début de l'action.

#### Cyclohexane.

On prépare une solution d'allylthiohydantoïne recristallisée dans les proportions suivantes  $0,00070 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$  :

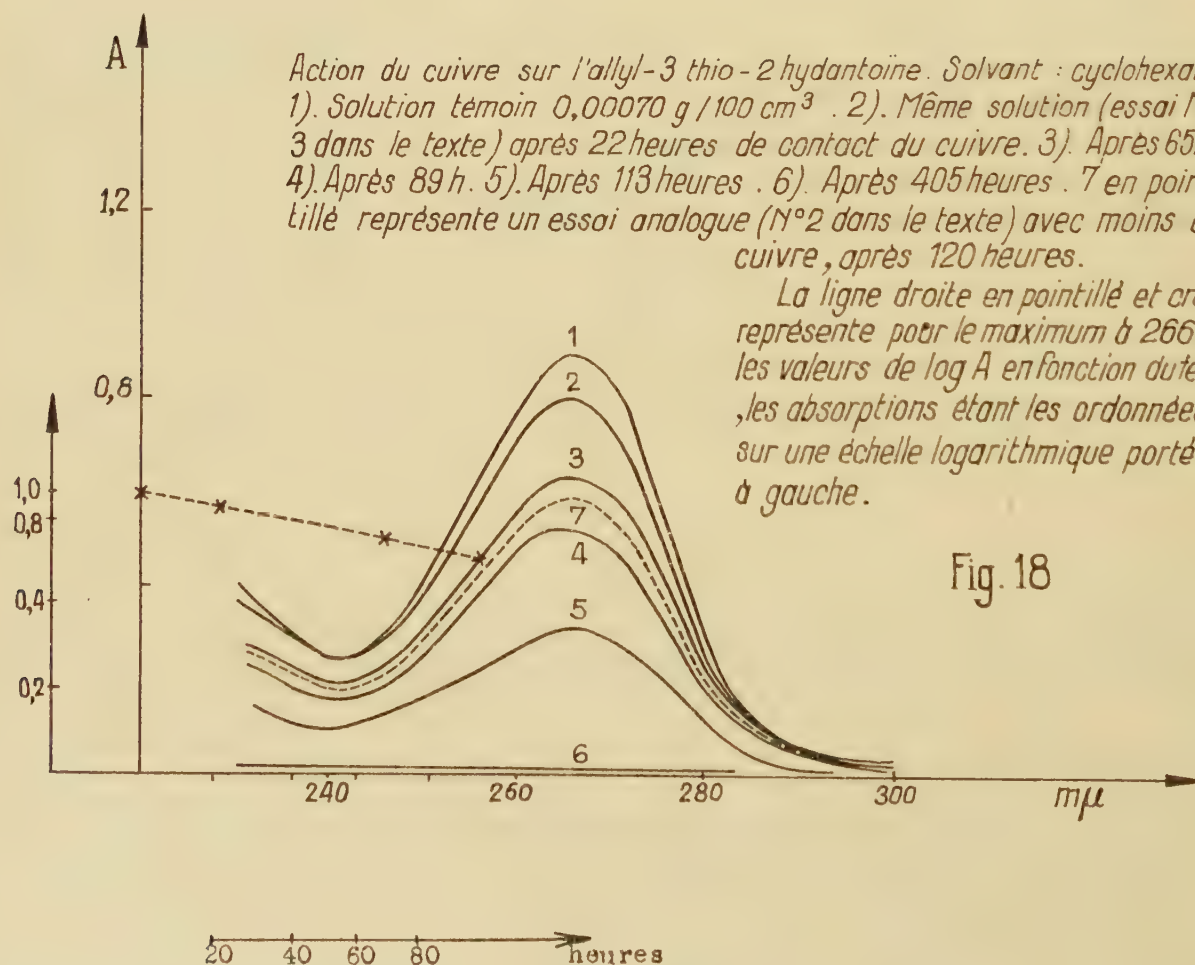
On en fait trois parts :

N° 1 Solution témoin dans la fiole jaugée.

N° 2  $20 \text{ cm}^3$  de la solution initiale avec de la tournure de cuivre lavée dans un petit flacon de verre blanc, bouché à l'émeri.

N° 3 Même expérience mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N°1   |        |        |        | N°2    |         | N°3    |        |       | Longueur d'onde en m $\mu$ |
|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|-------|----------------------------|
| 0,374 | 0,358  | 0,365  | 0,365  | 0,343  | 0,267   | 0,357  | 0,274  | 0,144 | 230                        |
| 0,247 | 0,234  | 0,240  | 0,237  | 0,236  | 0,178   | 0,242  | 0,183  | 0,097 | 241 min.                   |
| 0,880 | 0,883  | 0,885  | 0,880  | 0,790  | 0,596   | 0,802  | 0,648  | 0,309 | 266 max.                   |
| 0,025 | 0,012  | 0,017  | 0,014  | 0,028  | 0,031   | 0,028  | 0,020  | 0,017 | 296                        |
| 0h.   | 65h.30 | 89h.30 | 163 h. | 69h.30 | 113h.30 | 22h.30 | 65h.30 | 113h. | Temps en heures            |



La solution témoin est stable. Le cuivre produit un changement du spectre. Tous les chiffres diminuent. L'action est plus forte dans l'essai n° 3. Les solutions restent toujours limpides et incolores. Le cuivre paraît non attaqué.

Dans l'essai N° 2 l'action est lente car on a utilisé peu de cuivre. Après 90 heures on ajoute davantage de cuivre.

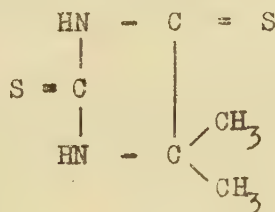
La destruction est suivie dans tout le spectre au fur et à mesure que le temps s'écoule.

La destruction dans le cyclohexane est très régulière. Le minimum à 241 mμ et le maximum à 266 mμ restent en place. L'absorption diminue progressivement jusqu'à une parfaite transparence. Les produits de décomposition n'ont aucune absorption dans l'ultra-violet.

Pour le maximum à 266 mμ nous avons représenté les valeurs d'absorption en fonction du temps, sur papier millimétré semi-logarithmique, les ordonnées étant log A et les abscisses le temps en heures. On obtient une ligne droite indiquant que la réaction est du premier ordre.

#### DIMETHYLDITHIOHYDANTOINE

P.M. 160,2



Diméthyl-5-5 dithio-2-4 hydantoïne.

La molécule portant deux groupements  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$  et une structure moléculaire

voisine de celle de l'allylthiohydantoïne, son étude s'imposait. Le corps a été recristallisé dans l'eau distillée chaude et froide, lavé à l'eau, puis séché à 50°. P.F. = 146°C (Kofler).

Alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique contenant 0,00094 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

Trois parts sont faites comme précédemment.

N° 1 Solution témoin initiale dans la fiole jaugée.

N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution témoin plus de la tournure de cuivre lavée, dans un flacon de verre blanc bouché à l'émeri.

N° 3 Même expérience que N° 2 mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N°1   |        |        | N°2    |        |        | N°3   |        |       | Longueur d'onde en mμ        |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|------------------------------|
| 0,032 | 0,042  | 0,022  | 0,108  | 0,129  | 0,179  | 0,174 | 0,216  | 0,305 | 245 min.                     |
| 0,210 | 0,222  |        | 0,272  |        |        | 0,315 |        |       | 264                          |
| 1,380 | 1,390  | 1,380  | 1,190  | 1,130  | 1,100  | 1,008 | 0,910  | 0,754 | 298,5 max.                   |
| 0,998 | 1,010  | 1,000  | 0,860  | 0,826  | 0,817  | 0,733 |        |       | 310                          |
| 0,717 |        | 0,715  |        | 0,722  | 0,742  |       | 0,717  | 0,734 | 279 } Points fixes.<br>328 } |
| 0,159 |        | 0,157  |        | 0,155  | 0,176  |       | 0,152  | 0,164 |                              |
| Oh.   | 21h.30 | 45h.30 | 21h.30 | 45h.30 | 69h.30 | 22h.  | 45h.30 | 98h.  | Temps en heures              |

On trouve également que le cuivre a une action qui se traduit par une modification du spectre diméthylthiohydantoïne tandis que la solution témoin reste inchangée. Une quantité plus grande de cuivre possède une action plus intense. Les solutions en expérience deviennent un peu jaunes et opalescentes au bout de 46 heures. La surface du cuivre paraît inchangée.

La figure 19 montre les changements de l'ensemble en fonction du temps.

Après 172 heures on ajoute une grande quantité de cuivre à la solution n°2 puis après destruction totale on détermine la position finale de la courbe d'absorption.

L'aspect général de la famille de courbe est curieux. La destruction catalytique conduit à une augmentation du minimum à 245 mμ et une diminution du maximum à 298,5 mμ. Ils se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes. En même temps on voit apparaître un nouveau maximum vers 276 mμ et un nouveau minimum vers 288 mμ. Dans cette première partie de la destruction, toutes les courbes passent par deux points fixes à 279 mμ et à 326 mμ. Dans la deuxième partie l'action du cuivre entraîne une diminution générale de toutes les valeurs d'absorption. En représentant les variations du maximum d'absorption à 298,5 μ en fonction du temps sur papier millimétré, semi-logarithmique, les ordonnées étant log A, les abscisses le temps (en heures), on obtient une ligne sensiblement droite indiquant que l'on a affaire à une réaction du premier ordre.

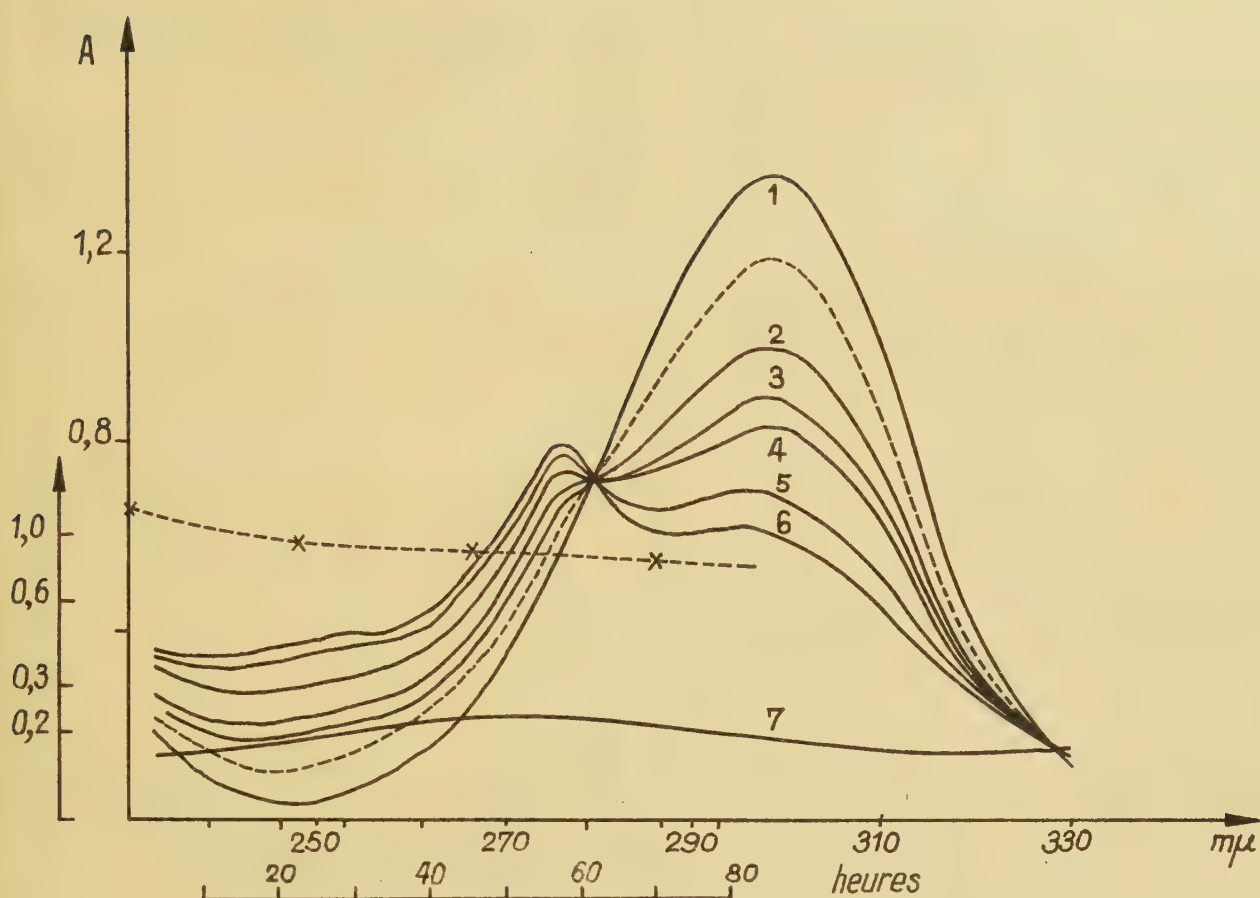


Fig. 19

Action du cuivre sur la diméthyl-5-5 dithio-2-4 hydantoïne. Solvant : alcool isopropylique. 1). Solution témoin  $0,00094 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ . 2). La même solution (essai N°3 dans le texte) après 22 h de contact avec de la tournure de cuivre. 3). Après 46 heures. 4). Après 69 h 30. 5). Après 124 heures. 6). Après 171 h. La courbe 7 représente la position finale. Cet essai est additionné de plus de cuivre et laissé encore 100 heures en contact.

En pointillé, essai analogue avec moins de cuivre (N°2 dans le texte) après 21 h 30.

La ligne droite en pointillé et croix représente les valeurs de  $\log A$  en fonction du temps pour le maximum à  $298,5 \text{ m}\mu$ , les absorptions étant les ordonnées sur une échelle logarithmique placée plus à gauche.

Cyclohexane.

On prépare une solution dans le cyclohexane contenant 0,00076 g pour 100 cm<sup>3</sup>. Le corps est peu soluble, il faut agiter plusieurs heures pour que tout soit dissous.

Cette solution est divisée en trois parties :

N° 1 Solution témoin.

N° 2 25 cm<sup>3</sup> de solution initiale et de la tournure de cuivre lavée.

N° 3 Même expérience avec davantage de cuivre.

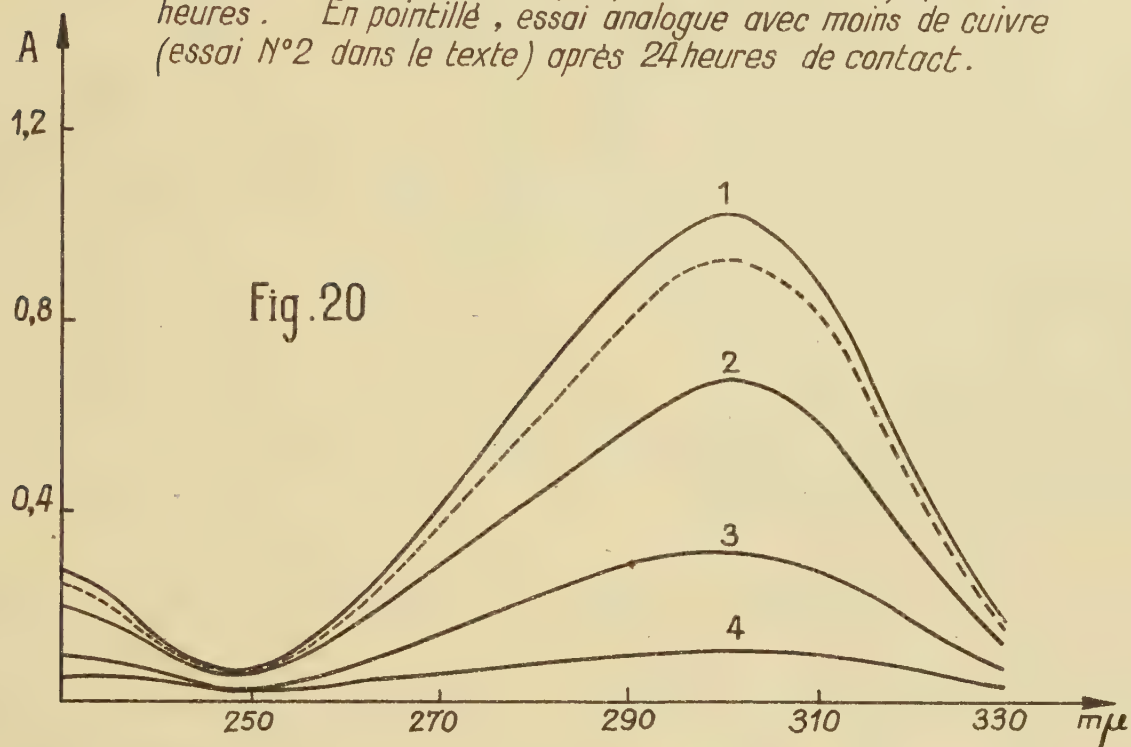
| N°1   |       |       | N°2   |       | N°3   |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|
| 0,254 | 0,262 | 0,250 | 0,232 | 0,214 | 0,182 | 0,150 | 0,088 | 232                         |
| 0,061 | 0,071 | 0,057 | 0,061 | 0,047 | 0,055 | 0,035 | 0,025 | 247 min.                    |
| 1,024 | 1,000 | 1,000 | 0,925 | 0,881 | 0,662 | 0,608 | 0,329 | 301 max.                    |
| 0h.   | 23h.  | 71h.  | 23h.  | 46h.  | 23h.  | 46h.  | 71h.  | Temps en<br>heures.         |

Le cuivre produit ici encore une destruction plus intense dans l'essai 3 que dans l'essai 2, tandis que la solution témoin reste inchangée. Toutes les valeurs de l'absorption diminuent comme pour l'allylthiohydantoiné. Les solutions restent limpides et incolores pendant toute l'expérience. La surface du cuivre paraît non attaquée.

Après 46 heures on ajoute du cuivre à la solution 3 et on l'abandonne afin de produire une destruction totale.

.....

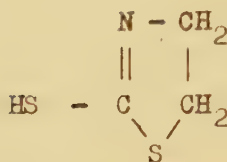
Action du cuivre sur la diméthyl-5-5 dithio-2-4 hydantoïne.  
Solvant : cyclohexane. 1). Solution témoin 0,00076 g/100 cm<sup>3</sup>  
2). Même solution (essai N°3 dans le texte) après 23 heures de  
contact avec du cuivre. 3). Après 75 heures. 4) Après 125  
heures. En pointillé, essai analogue avec moins de cuivre  
(essai N°2 dans le texte) après 24 heures de contact.



La réaction se manifeste par une diminution générale et continue de l'absorption. Il semble pourtant que le minimum reste constant pendant la première partie de la catalyse. Le minimum à 247 mμ et le maximum à 301 mμ ne se déplacent pas. En fin de réaction l'absorption est presque nulle.

MERCAPTO-2 THIAZOLINE

P.M. = 119,2



Ce produit ayant un noyau peu stable porteur de soufre, il paraissait utile d'étudier l'action du cuivre. Le corps a été recristallisé dans l'eau distillée, lavé à l'eau, à l'alcool (96%), à l'éther, puis séché à 50°. P.F. = 106° (Kofler)

Alcool isopropylique.

La solution préparée renferme 0,00202 g pour 100 cm<sup>3</sup> ; elle est diluée ensuite à 20 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup>.

On en fait trois parts :

N° 1 Solution témoin initiale.

N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution initiale et tournure de cuivre lavée.

N° 3 Même expérience que n° 2.

| N° 1<br>Solution témoin | N° 2  | N° 3  | Longueur d'onde<br>en mμ |
|-------------------------|-------|-------|--------------------------|
| 0,225                   | 0,060 | 0,078 | 234                      |
| 1,040                   | 0,096 | 0,089 | 275 maximum              |
| 0,126                   | 0,051 | 0,066 | 296                      |
| Oh.                     | 22h.  | 22h.  | Temps en heures          |

Après 22 heures tout est détruit.

L'action est très rapide.

On recommence l'expérience en ajoutant très peu de cuivre à cause de la grande vitesse de la réaction. On met davantage de cuivre dans le flacon n° 3.

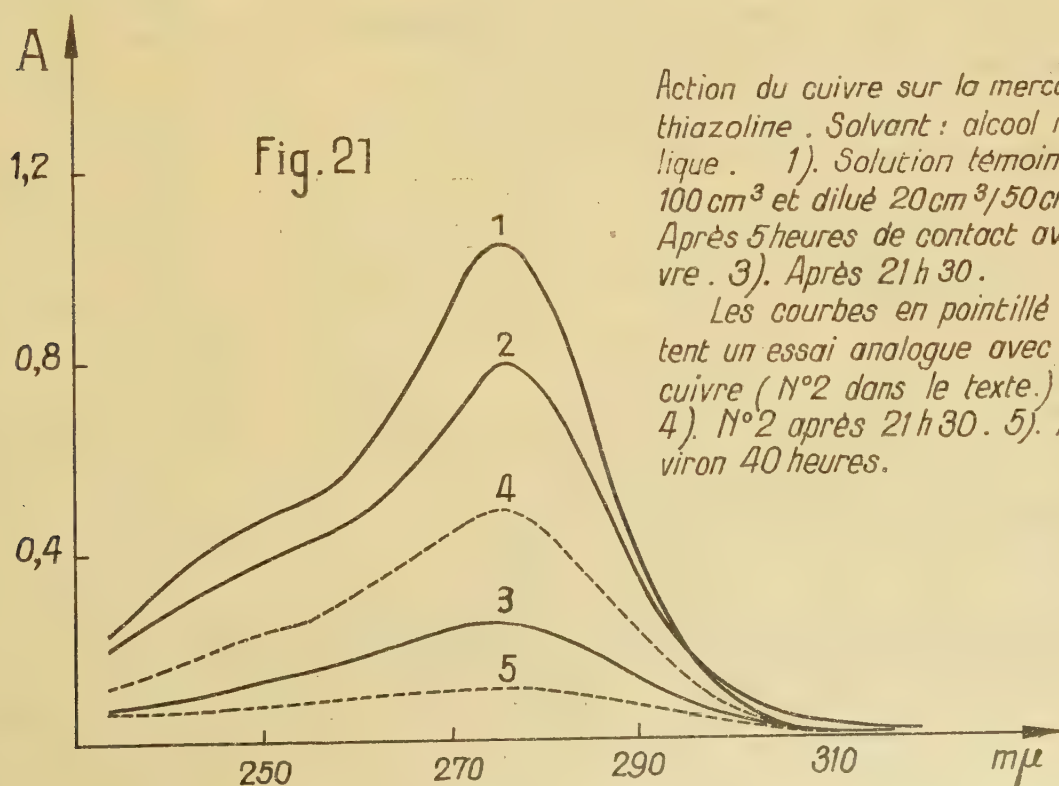
| N°1<br>Solution témoin |       | N°2    | N°3   |        | Longueur<br>d'onde<br>en $m\mu$ |
|------------------------|-------|--------|-------|--------|---------------------------------|
| 0,298                  | 0,292 | 0,163  | 0,272 | 0,089  | 240                             |
| 1,040                  | 1,035 | 0,487  | 0,790 | 0,255  | 275 max.                        |
| 0,210                  | 0,195 | 0,128  | 0,206 | 0,084  | 294                             |
| 0h.                    | 22h.  | 21h.45 | 5h.   | 21h.30 | Temps en<br>heures              |

La solution témoin ne change pas. La destruction est plus rapide dans l'essai 3 contenant davantage de cuivre. Les solutions restent incolores, mais deviennent de plus en plus opalescentes. On a recueilli de petits cristaux blancs par filtration. La surface du cuivre ne se modifie pas.

La figure 21 représente la transformation au cours du temps. Toutes les valeurs obtenues pour l'absorption diminuent dans tout le spectre. Le maximum à  $275 m\mu$  ne se déplace pas. A la fin on arrive à une destruction totale ne laissant que des produits dénués d'absorption.

### Cyclohexane.

On prépare une solution dans le cyclohexane :  $0,00078 g$  pour  $100 cm^3$ .



Action du cuivre sur la mercapto - 2 thiazoline. Solvant : alcool isopropylique. 1). Solution témoin  $0,00202g$   $100 cm^3$  et dilué  $20 cm^3/50 cm^3$ . 2). Après 5 heures de contact avec du cuivre. 3). Après 21 h 30.

Les courbes en pointillé représentent un essai analogue avec moins de cuivre (N°2 dans le texte.) 4). N°2 après 21 h 30. 5). Après environ 40 heures.

On en fait trois portions.

N°1 Solution témoin dans la fiole jaugée.

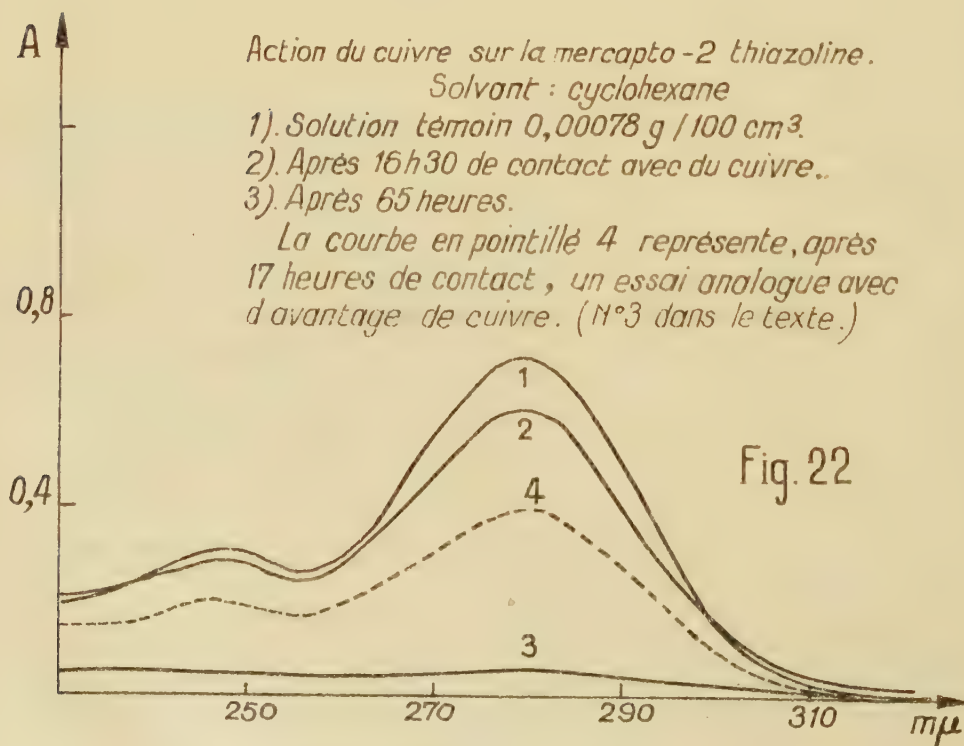
N°2 20 cm<sup>3</sup> de solution initiale additionnée de tournure de cuivre lavées.

N°3 Même expérience, mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N°1<br>Solution témoin |        |       | N°2    |       | N°3   |       | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-----------------------------|
| 0,308                  | 0,303  | 0,305 | 0,289  | 0,038 | 0,192 | 0,025 | 247 max.                    |
| 0,254                  | 0,254  | 0,254 | 0,242  | 0,034 | 0,161 | 0,024 | 257 min.                    |
| 0,709                  | 0,704  | 0,704 | 0,592  | 0,064 | 0,398 | 0,024 | 279 max.                    |
| 0h.                    | 64h.30 | 90h.  | 16h.30 | 65h.  | 17h.  | 64h.  | Temps en<br>heures          |

Ces essais montrent que la solution témoin est parfaitement stable tandis que le cuivre produit une action très marquée, plus forte dans l'essai n° 3 que dans l'essai n° 2.

La figure 22 montre l'évolution au cours du temps.

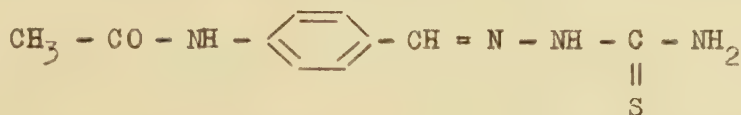


La courbe initiale correspondant au cyclohexane possède deux maximums à 247 mμ et à 279 mμ et un minimum à 257 mμ. Le maximum à 247 mμ et le minimum n'existe pas dans l'alcool isopropylique où l'on perçoit tout au plus une légère inflexion. Le cuivre produit une diminution continue de l'absorption mais les maximums et le minimum ne se déplacent pas. Les solutions restent toujours limpides et incolores. La surface du cuivre ne se modifie pas apparemment. Les produits obtenus ne possèdent aucune absorption.

LIVAZONE

La thiosemicarbazone de p-acétylamino benzaldéhyde (thioacétazone)

P.M. = 236,3



doit, par suite de la présence du groupement  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  lié aux groupements -NH-

comme dans la thiourée, être sensible à l'action du cuivre.

Point de fusion du corps étudié : 256°C (Kofler).

Alcool isopropylique.

La solution dans l'alcool isopropylique 0,00073 g pour 100 cm<sup>3</sup> est préparée par agitation durant plusieurs heures. On observe un maximum d'absorption à 330 mμ .

La solution est divisée en trois portions.

N° 1 Solution témoin dans la fiole jaugée.

N° 2 20 cm<sup>3</sup> de la solution initiale avec tournure de cuivre lavée.

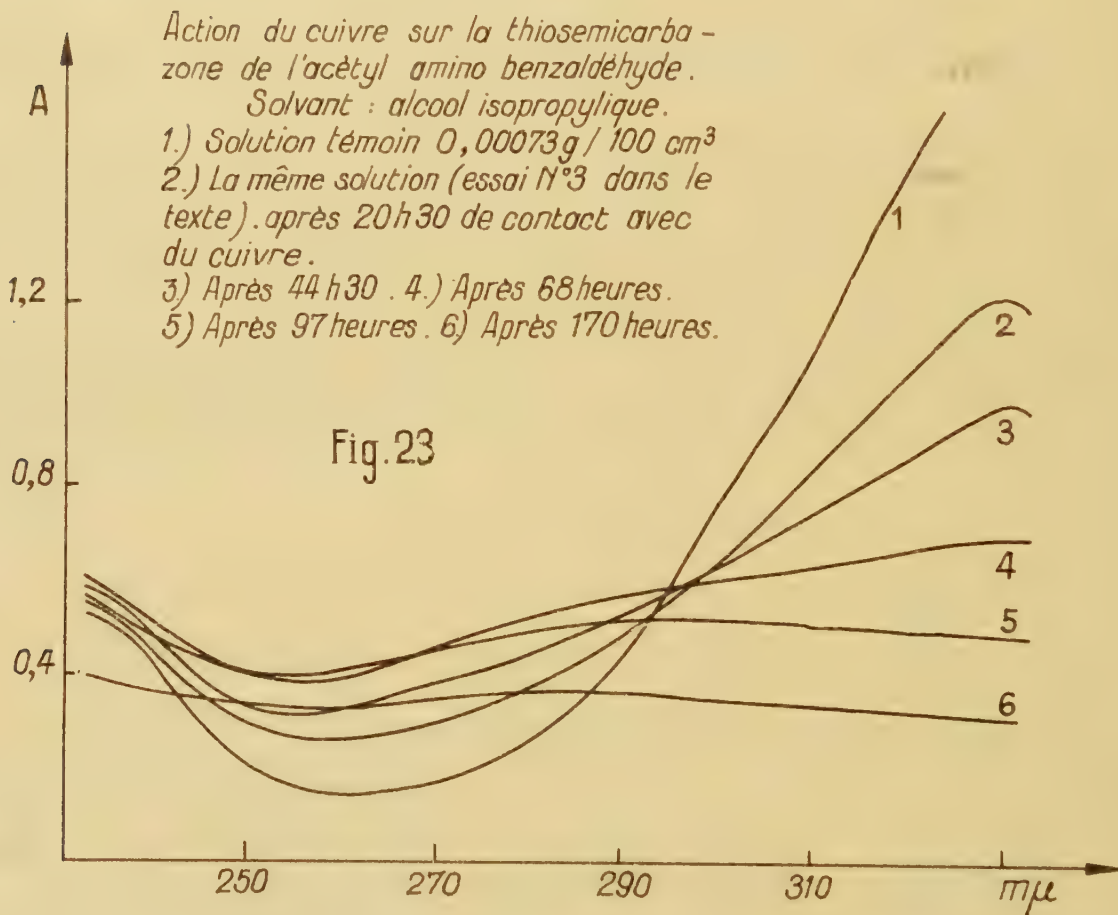
N° 3 Même expérience mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N°1<br>Solution témoin |        |       | N°2    |       |       | N°3    |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-----------------------------|
| 0,517                  | 0,512  | 0,517 | 0,517  | 0,530 | 0,552 | 0,524  | 0,485 | 0,574 | 234                         |
| 0,143                  | 0,146  | 0,152 | 0,188  | 0,215 | 0,246 | 0,266  | 0,330 | 0,398 | 261 min.                    |
| >1,8                   | >1,8   | >1,8  | >1,8   | 1,480 | 1,420 | 1,19   | 0,969 | 0,698 | 330 max.                    |
| 0,562                  |        | 0,567 |        | 0,568 | 0,582 | 0,557  | 0,570 | 0,579 | 295 mμ<br>point fixe        |
| 0h.                    | 20h.30 | 44h.  | 20h.30 | 44h.  | 68h.  | 20h.30 | 44h.  | 68h.  | Temps en<br>heures.         |

La solution initiale est stable.

Le cuivre possède ici aussi une action destructrice. Les solutions restent limpides et incolores. La surface du cuivre paraît intacte.

Les variations du spectre au cours du temps sont représentées sur la figure 23.

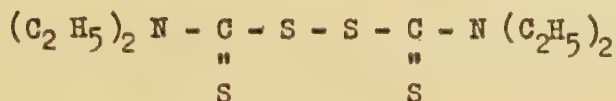


Le spectre initial possède un minimum à 261 mμ et un maximum à 330 mμ . Durant la réaction le minimum augmente et se déplace un peu latéralement. Le maximum reste à la même longueur d'onde, mais diminue considérablement. Dans la première partie de la réaction toutes les courbes d'absorption passent par un point fixe à 297 mμ . Ensuite toutes les valeurs de l'absorption diminuent et les courbes ne passent plus par le point isosabestique.

Ce corps n'est pas assez soluble dans le cyclohexane pour pouvoir en établir le spectre.

DISULFIRAME

Le disulfirame, éthyldithiourame ou disulfure de tétraéthyl thiurame a pour formule



P.M. = 296,5

Très riche en soufre il paraissait intéressant de le soumettre à l'action du cuivre soit dans le cyclohexane soit dans l'alcool isopropylique. Le point de fusion du corps étudié est 69,5° C (Kofler).

Alcool isopropylique.

On utilise une solution dans l'alcool isopropylique à 0,00175 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

On en fait trois fractions.

N° 1 Solution témoin.

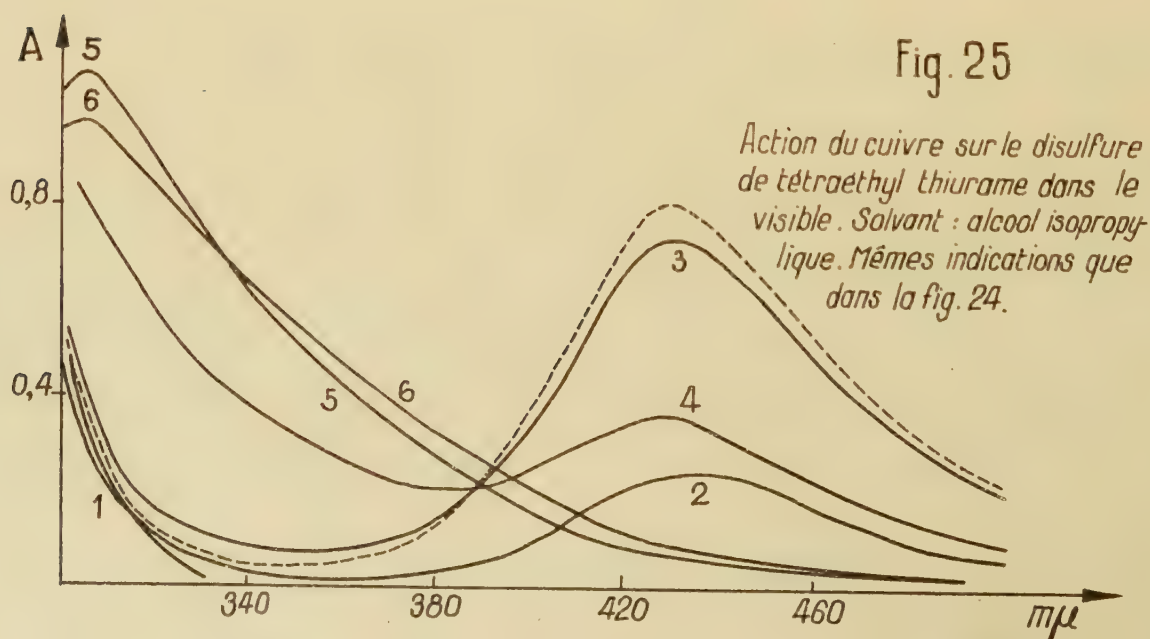
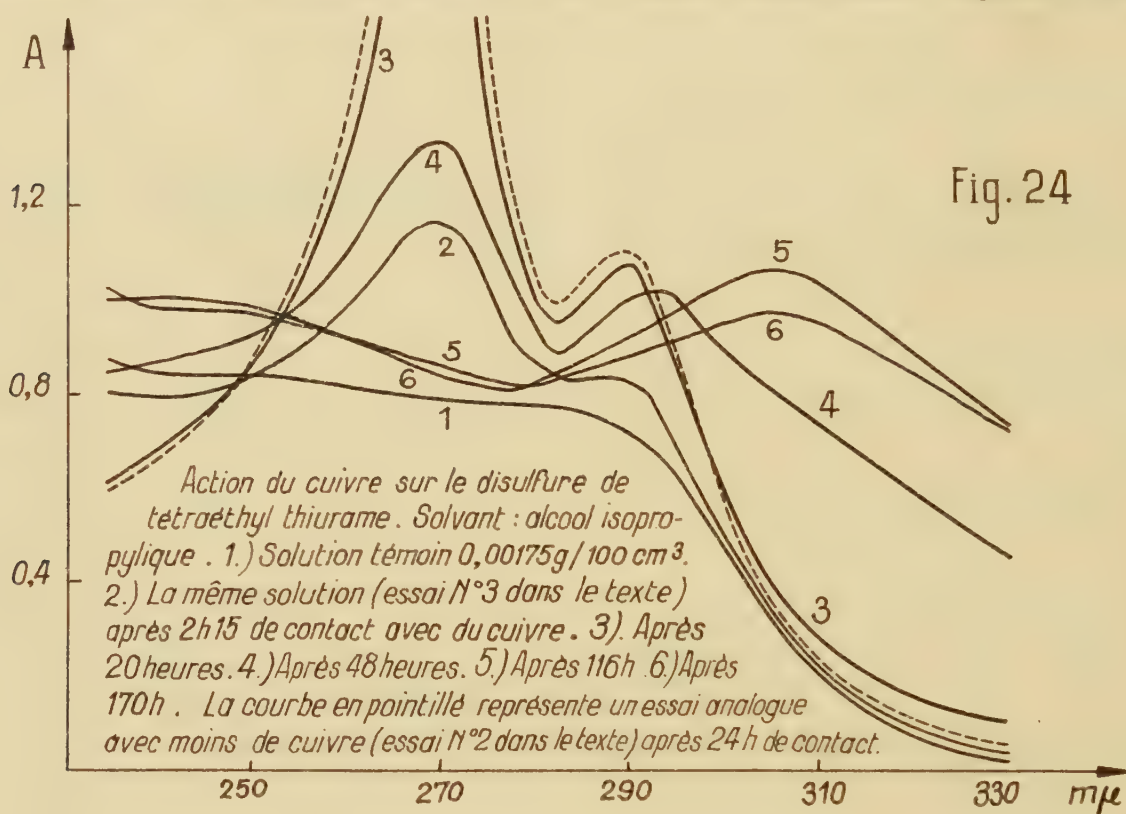
N° 2 25 cm<sup>3</sup> de la solution initiale plus de la tournure de cuivre lavée.

N° 3 Même expérience avec davantage de cuivre.

| N°1<br>Solution témoin |        | N°2   | N°3   |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|
| 0,885                  | 0,874  | 0,590 | 0,819 | 0,802 | 0,606 | 234                         |
| 0,786                  | 0,786  |       | 1,065 | 1,175 |       | 270                         |
| 0,743                  | 0,740  | 1,085 | 0,823 | 0,837 |       | 288                         |
| 0,084                  | 0,024  | 0,098 | 0,091 |       |       | 320                         |
| 0h.                    | 25h.30 | 24h.  | 1h.30 | 2h.15 | 20h.  | Temps en<br>heures          |

La solution témoin est stable. Les solutions mises au contact du cuivre deviennent jaunes rapidement. La coloration est visible au bout d'une heure, elle augmente, puis diminue. On a un maximum dans le visible qui disparaît après un certain temps. Les solutions finales sont limpides et légèrement jaunes. La surface du cuivre n'est pas attaquée, tout au moins en apparence. Le cuivre a donc une action très marquée, mais il est difficile de prédire l'allure de la réaction d'après les valeurs obtenues au tableau.

On a groupé les courbes d'absorption, dans l'ultraviolet comme dans le visible, en fonction du temps pendant la destruction catalytique. Figures 24 et 25.



La courbe initiale du disulfirame pur présente peu d'intérêt sans maximum ou minimum très marqués. Au contraire l'action du cuivre apporte immédiatement des transformations considérables. On voit apparaître deux maximums à  $270 \text{ m}\mu$  et  $290 \text{ m}\mu$ , et un minimum à  $282 \text{ m}\mu$ . Il se produit en outre un minimum vers  $350 \text{ m}\mu$  et dans le visible un maximum à  $435 \text{ m}\mu$  correspondant à la couleur jaune de la solution. Les maximums à  $270 \text{ m}\mu$  et à  $435 \text{ m}\mu$  augmentent dans la première partie de la réaction et la position la plus élevée du maximum à  $270 \text{ m}\mu$  correspond à celle du maximum à  $435 \text{ m}\mu$ .

Les maximums diminuent ensuite et disparaissent. Ils ne se déplacent pas pendant la réaction. La réaction est rapide dans l'alcool isopropylique. Il est possible cependant qu'on puisse utiliser la couleur jaune de la solution pour établir dans ces conditions une méthode colorimétrique de détermination du disulfirame.

Le maximum à  $290 \text{ m}\mu$  augmente également au début en même temps que les autres maximums puis il diminue et se déplace vers  $305 \text{ m}\mu$ .

Le minimum à  $282 \text{ m}\mu$  augmente dans la première partie de la réaction sans se déplacer puis diminue et se déplace vers  $278 \text{ m}\mu$ .

Le minimum à  $350 \text{ m}\mu$  augmente.

Il apparaît deux points fixes à  $249 \text{ m}\mu$  et à  $390 \text{ m}\mu$  durant la première période de la catalyse.

### Cyclohexane.

On prépare une solution renfermant  $0,00082 \text{ g}$  dans  $100 \text{ cm}^3$ .

On la divise en trois fractions.

N° 1 Solution témoin.

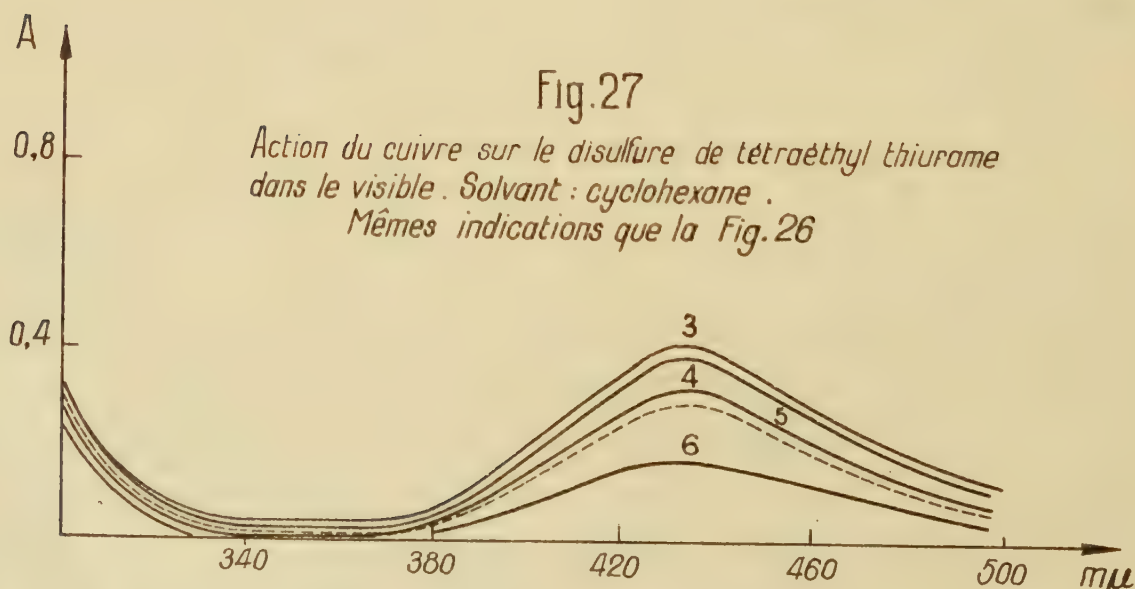
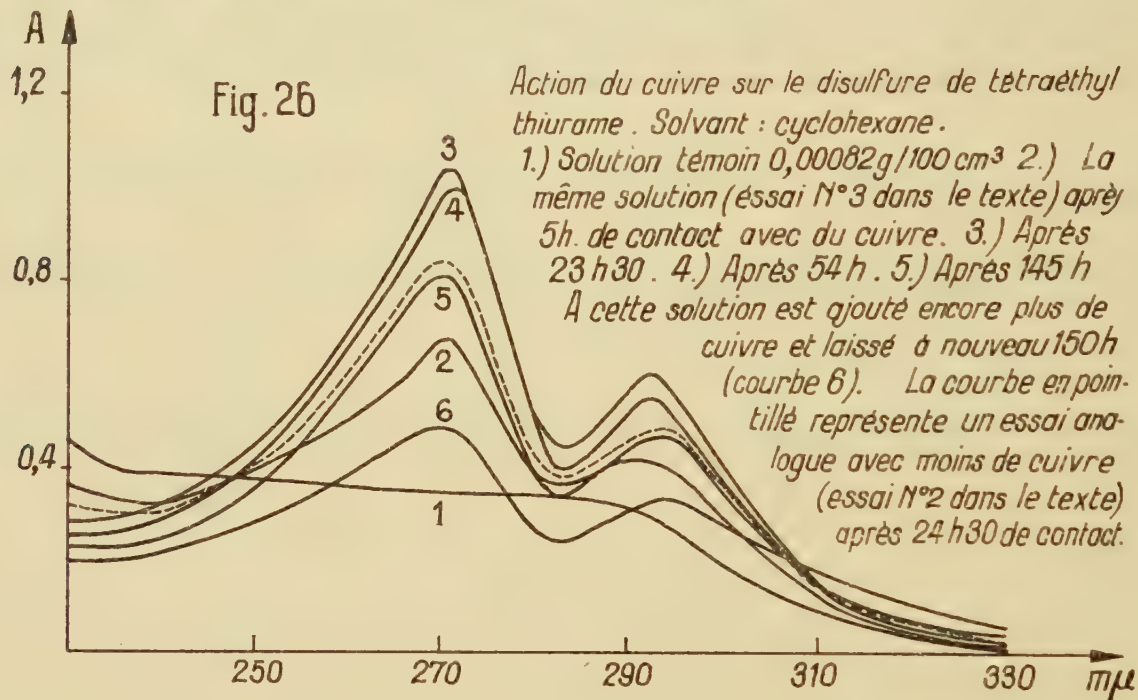
N° 2  $30 \text{ cm}^3$  de la solution initiale sont additionnés de tournure de cuivre traitée.

N° 3 Même essai avec davantage de cuivre.

| N°1<br>Solution témoin |        | N°2    | N°3   |        |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en $\text{m}\mu$ |
|------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|----------------------------------------|
| 0,464                  | 0,486  | 0,300  | 0,368 | 0,293  |       | 0,240 | 230                                    |
| 0,375                  | 0,397  | 0,375  | 0,380 | 0,412  | 0,374 | 0,357 | 247                                    |
| 0,358                  |        | 0,834  | 0,664 | 1,030  | 1,000 | 0,950 | 270                                    |
| 0,339                  | 0,380  | 0,413  | 0,401 | 0,473  |       |       | 280                                    |
| 0,312                  |        | 0,494  | 0,428 | 0,592  | 0,557 | 0,530 | 292                                    |
| 0,102                  | 0,117  | 0,131  | 0,126 | 0,153  |       |       | 310                                    |
| 0h.                    | 48h.30 | 24h.30 | 5h.   | 23h.30 | 54h.  | 96h.  | Temps en<br>heures                     |

On retrouve sensiblement la même évolution que dans l'alcool isopropylique. La solution témoin ne se transforme pas. Les solutions deviennent de plus en plus jaunes. La coloration apparaît déjà après une demi-heure, une heure de contact. La teinte augmente rapidement puis diminue. Il semble cependant que la couleur soit plus stable dans le cyclohexane (solvant non polaire) que dans l'alcool isopropylique. Les solutions finales sont limpides et jaunes. La surface du cuivre ne change pas d'apparence.

Les différentes courbes d'absorption en fonction du temps sont rapportées pour l'ultraviolet et le visible sur les figures 26 et 27.



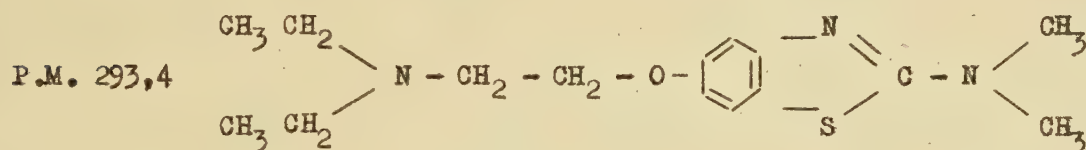
On observe comme précédemment l'apparition dans l'ultraviolet de deux maximums à  $270 \text{ m}\mu$ , à  $292 \text{ m}\mu$  et d'un minimum à  $283 \text{ m}\mu$ . Il se présente aussi un minimum étalé vers  $355 \text{ m}\mu$  et un maximum dans le visible à  $434 \text{ m}\mu$  correspondant à la teinte jaune de la solution.

Les maximums et les minimums augmentent d'abord puis diminuent mais ils ne se déplacent pas. La destruction de la molécule de disulfirame paraît un peu moins complexe dans le cyclohexane que dans l'alcool isopropylique. Les positions maxima des maximums correspondent entre elles. La réaction dans le cyclohexane est plus lente que dans l'alcool isopropylique. On peut alors probablement utiliser la teinte jaune mesurée à  $434 \text{ m}\mu$  pour un dosage colorimétrique du disulfirame dans le cyclohexane.

### ASTEROL

L'astérol a pour formule :

diméthylamino - 2 [  $\beta$  - diéthylamino - éthoxy ] - 2' benzothiazole



Très différent comme structure on peut se demander si le cuivre a également une action sur ce composé.

### Alcool isopropylique.

La solution utilisée renferme  $0,00061 \text{ g}$  dans  $50 \text{ cm}^3$  d'alcool isopropylique.

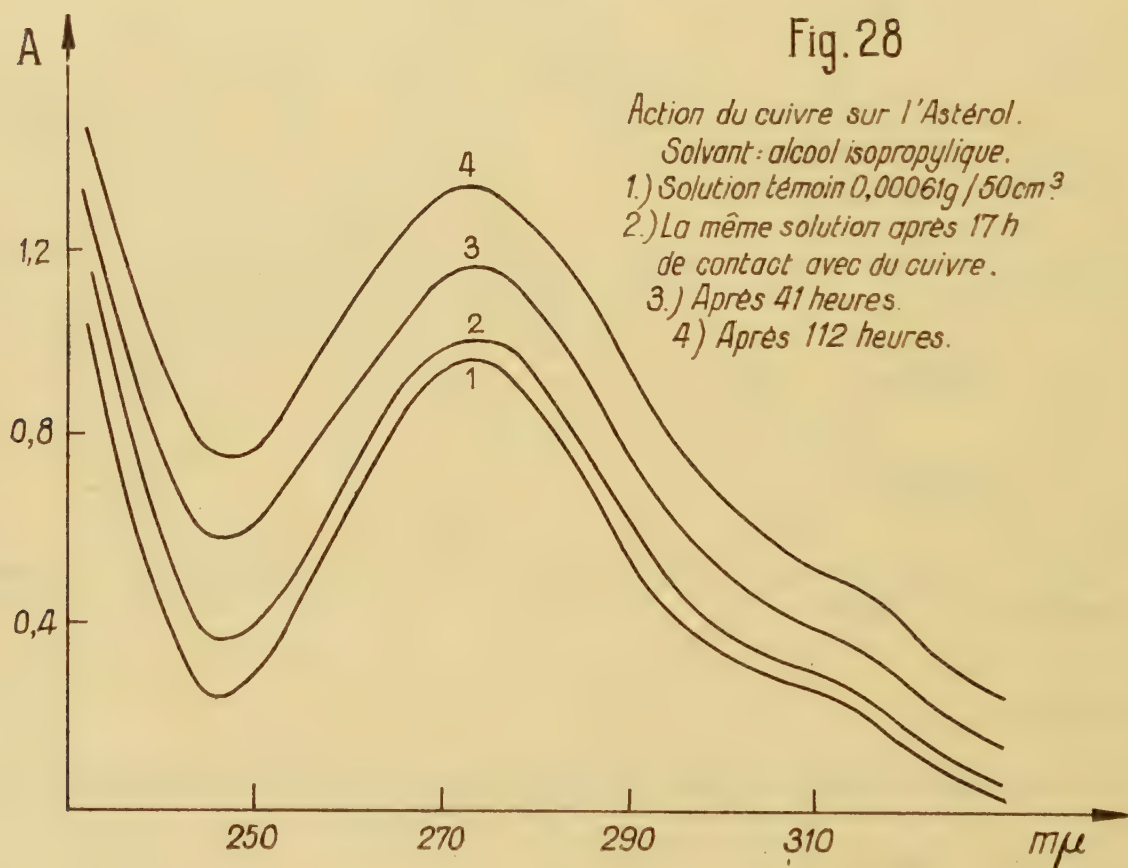
Cette solution est divisée en deux :

N° 1 Solution témoin dans la fiole jaugée.

N° 2  $20 \text{ cm}^3$  de la solution au contact de tournure de cuivre lavée.

| N°1<br>Solution témoin |       |       |       | N°2   |       |       | Longueur d'onde<br>en m $\mu$ |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|
| 0,253                  | 0,235 | 0,238 | 0,252 | 0,364 | 0,563 | 0,760 | 246 min.                      |
| 0,965                  | 0,95  | 0,960 | 0,973 | 0,991 | 1,165 | 1,340 | 273 max.                      |
| 0h.                    | 17h.  | 41h.  | 112h. | 17h.  | 41h.  | 112h. | Temps en heures               |

Les différentes courbes d'absorption représentent l'action du cuivre en fonction du temps.



On observe pour ce corps un phénomène que nous n'avons pas vu dans les essais précédents, c'est-à-dire que toutes les valeurs de l'absorption augmentent sans déformation de la courbe initiale. Le maximum et le minimum ne se déplacent pas.

COMPOSES DIVERS

Pour essayer de préciser l'action catalytique observée, nous avons examiné l'action du cuivre sur des composés soufrés très différents.

THIOPHENE.



p.E. : 84,5°C

Le noyau est généralement considéré comme stable et inerte par suite de sa configuration électronique qui lui donne une structure semblable à celle du benzène.

Alcool isopropylique.

On a préparé une solution dans l'alcool isopropylique : 0,03293 g / 100 cm<sup>3</sup> que l'on a ensuite diluée : 10 cm<sup>3</sup> / 200 cm<sup>3</sup>.

La solution diluée a été divisée en trois fractions.

N° 1 - Solution témoin.

N° 2 - 40 cm<sup>3</sup> de la solution diluée avec de la tournure de cuivre lavée.

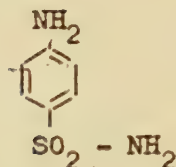
N° 3 - Même expérience, mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N° 1.<br>Solution témoin |       |       |       | N° 2  |       |       | N° 3  |       |       | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|
| 1,040                    | 1,03  | 1,055 | 1,045 | 1,030 | 1,060 | 1,055 | 1,030 | 1,060 | 1,055 | 232                         |
| 0,639                    | 0,628 | 0,654 | 0,647 | 0,636 | 0,658 | 0,652 | 0,635 | 0,657 | 0,651 | 240                         |
| 0,015                    | 0,008 | 0,027 | 0,020 | 0,020 | 0,026 | 0,027 | 0,016 | 0,026 | 0,023 | 250                         |
| 0 h.                     | 28 h. | 48 h. | 72 h. | 28 h. | 48 h. | 72 h. | 28 h. | 48 h. | 72 h. | Temps en<br>heures          |

L'examen du tableau montre que dans l'alcool isopropylique il n'y a aucune action du cuivre sur le thiophène.

SULFANILAMIDE.

P.M. = 172,2



Le sulfanilamide est recristallisé dans l'eau, lavé à l'eau distillée, puis à l'alcool dilué et séché dans une étuve à 100°.

P.F. du corps étudié : 165°C (Kofler).

Alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique : 0,00114 g pour 100 cm<sup>3</sup> que l'on divise en trois parties comme précédemment :

N° 1 - Solution témoin.

N° 2 - 25 cm<sup>3</sup> de la solution avec de la tournure de cuivre lavée.

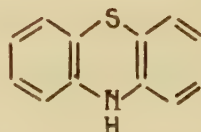
N° 3 - Même expérience avec deux fois plus de cuivre.

| N° 1.<br>Solution témoin |       |       |        | N° 2  |       |        | N° 3  |       |        | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|--------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-----------------------------|
| 0,557                    | 0,554 | 0,557 | 0,552  | 0,560 | 0,570 | 0,564  | 0,575 | 0,600 | 0,604  | 244                         |
| 1,370                    | 1,370 | 1,370 | 1,370  | 1,370 | 1,380 | 1,390  | 1,380 | 1,420 | 1,420  | 256                         |
| 1,300                    | 1,295 | 1,285 | 1,300  | 1,300 | 1,300 | 1,310  | 1,320 | 1,350 | 1,350  | 270                         |
| 0,610                    | 0,602 | 0,600 | 0,599  | 0,607 | 0,610 | 0,608  | 0,618 | 0,640 | 0,636  | 280                         |
| 0 h.                     | 19 h. | 43 h. | 115h30 | 19 h. | 43 h. | 115h30 | 19 h. | 43 h. | 115h30 | Temps<br>en heures          |

La solution témoin reste inchangée et on n'observe aucune action du cuivre sur le sulfanilamide en solution dans l'alcool isopropylique.

PHENOTHIAZINE. (dibenzo-p-thiazine)

P.M. = 199,3



Le P.F. du corps étudié est 185°C (Kofler).

Alcool isopropylique.

La solution dans l'alcool isopropylique est préparée à raison de 0,00229 g pour 100 cm<sup>3</sup> et on dilue 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup>.

On en fait trois parts :

N° 1 - Solution témoin dans la fiole jaugée.

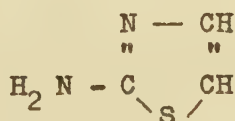
N° 2 - 20 cm<sup>3</sup> de la solution témoin avec tournure de cuivre lavée comme indiquée par ailleurs.

N° 3 - Même expérience que 2 mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N° 1.<br>Solution témoin |         | N° 2    |         | N° 3  |         | Longueur<br>d'onde<br>en mμ |
|--------------------------|---------|---------|---------|-------|---------|-----------------------------|
| 2,170                    | 2,20    | 2,180   | 2,160   | 2,160 | 2,240   | 254 max.                    |
| 0,098                    | 0,123   | 0,110   | 0,098   | 0,093 | 0,112   | 281 min.                    |
| 0,277                    | 0,298   | 0,284   | 0,277   | 0,267 | 0,292   | 319 max.                    |
| 17 h 30                  | 69 h 30 | 17 h 30 | 69 h 30 | 0 h   | 17 h 30 | Temps en<br>heures          |

Aucune action du cuivre sur la phénothiazine dans l'alcool isopropylique n'est décelable.

AMINO-2 THIAZOLE.



L'aminothiazole est isolé du tartrate de 2-aminothiazole. Pour cela on dissout ce sel dans l'eau distillée, on ajoute de l'ammoniaque dilué jusqu'à réaction neutre. On épuise avec l'éther et on évapore l'éther au bain-marie.

Alcool isopropylique.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique : 0,00068 g pour 50 cm<sup>3</sup>, puis on la partage en trois parties.

N° 1 - Solution témoin.

N° 2 - 25 cm<sup>3</sup> de solution témoin avec tournure de cuivre lavée.

N° 3 - Même essai mais avec deux fois plus de cuivre.

| N° 1.<br>Solution témoin |         |       | N° 2    |       | N° 3   |         |       | Longueur<br>d'onde<br>en m $\mu$ |
|--------------------------|---------|-------|---------|-------|--------|---------|-------|----------------------------------|
| 0,690                    | 0,675   | 0,672 | 0,709   | 0,716 | 0,684  | 0,727   | 0,749 | 240                              |
| 1,185                    | 1,185   | 1,180 | 1,190   | 1,195 | 1,160  | 1,195   | 1,210 | 255 max.                         |
| 0,638                    | 0,628   | 0,628 | 0,663   | 0,676 | 0,642  | 0,675   | 0,697 | 270                              |
| 0 h.                     | 23 h 30 | 48 h. | 23 h 30 | 48 h. | 4 h 30 | 23 h 30 | 48 h. | Temps en<br>heures               |

On n'observe pas d'action du cuivre sur l'aminothiazole dans l'alcool isopropylique.

Cyclohexane.

Solution utilisée : 0,00048 g pour 50 cm<sup>3</sup>.

On en fait deux parts.

N° 1 - Solution témoin.

N° 2 - 25 cm<sup>3</sup> de solution avec de la tournure de cuivre lavée.

| N° 1.<br>Solution témoin |       |       |        | N° 2  |       |        | Longueur<br>d'onde<br>en m $\mu$ |
|--------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|----------------------------------|
| 0,360                    | 0,372 | 0,362 | 0,404  | 0,374 | 0,410 | 0,444  | 232                              |
| 0,689                    | 0,701 | 0,699 | 0,722  | 0,640 | 0,643 | 0,632  | 250 max.                         |
| 0,229                    | 0,237 | 0,225 | 0,262  | 0,225 | 0,247 | 0,277  | 270                              |
| 0 h.                     | 18 h. | 65 h. | 115 h. | 18 h. | 65 h. | 119 h. | Temps en<br>heures               |

Il n'y a pas d'action marquante du cuivre sur l'aminothiazole dans le cyclohexane.

SULFURE DE CARBONE.

L'action du cuivre semblant se faire sentir sur le groupement  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{S} \end{array}$  il paraissait alors nécessaire de soumettre le sulfure de carbone  $\text{S} = \text{C} = \text{S}$  au même traitement.

Alcool isopropylique.

Au lieu de peser le sulfure de carbone, ce qui est difficile, on prépare une solution dont l'absorption à la longueur d'onde du maximum est environ 1,2.

Cette solution est divisée en trois parties.

N° 1 - Solution témoin.

N° 2 - 20 cm<sup>3</sup> de solution avec de la tournure de cuivre lavée.

N° 3 - Même expérience mais avec environ deux fois plus de cuivre.

| N° 1.<br>Solution témoin. |       | N° 2    |       | N° 3    |       | Longueur d'onde<br>en m $\mu$ . |
|---------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|---------------------------------|
| 0,244                     | 0,245 | 0,242   | 0,258 | 0,249   | 0,247 | 234                             |
| 0,023                     | 0,027 | 0,027   | 0,052 | 0,032   | 0,037 | 254 min.                        |
| 1,330                     | 1,320 | 1,300   | 1,240 | 1,320   | 1,280 | 317 max.                        |
| 0 h.                      | 71 h. | 18 h 30 | 71 h. | 18 h 30 | 71 h. | Temps en heures                 |

La solution témoin est stable. D'autre part le cuivre n'a aucune action sur le sulfure de carbone en solution dans l'alcool isopropylique.

ESSAIS D'ANALYSE QUANTITATIVE.

DOSAGE D'UNE SEULE SUBSTANCE

ABSORPTION SIMPLE.

On a tracé les spectres pour divers composés en portant les valeurs de log  $\epsilon$  en fonction de la longueur d'onde. La température a toujours été celle du laboratoire (20°C env.). Les cuves utilisées mesuraient 1 cm d'épaisseur et on

a travaillé avec une fente de largeur minimum. La bibliographie sur l'application de la spectrophotométrie d'absorption dans l'analyse des médicaments a été fait par Stuckey (1952) (5).

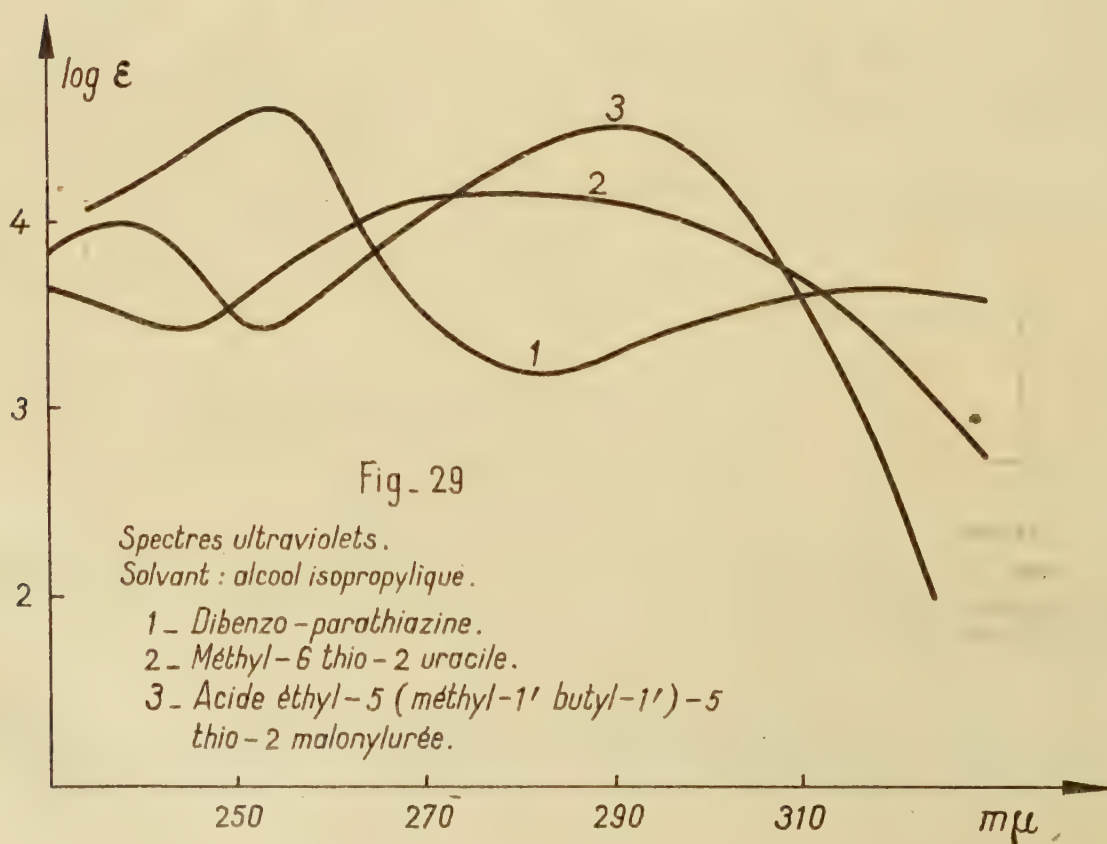
### Phénothiazine.

On a déterminé le spectre dans l'alcool isopropylique d'une solution 0,00229 g pour 100 cm<sup>3</sup>, diluée 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (1). On a vérifié les chiffres obtenus pour une solution : 0,00272 g / 100 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite à 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (2).

Les chiffres d'absorption ainsi que les valeurs calculées de  $\log \epsilon$  sont relatifs aux maximums et au minimum.

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1     |                 | 2     |                 |
|-------------------------------|-------|-----------------|-------|-----------------|
|                               | A     | $\log \epsilon$ | A     | $\log \epsilon$ |
| 254 max.                      | 2,160 | 4,58            | 1,370 | 4,60            |
| 281 min.                      | 0,093 | 3,21            | 0,043 | 3,10            |
| 319 max.                      | 0,267 | 3,67            | 0,151 | 3,47            |

Les valeurs de  $\log \epsilon$  sont concordantes.



Pour les trois longueurs d'onde on a procédé à une vérification de la loi de Beer. On a effectué plusieurs dilutions de la solution 2, soit 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10) puis 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10) et enfin 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

Les résultats sont les suivants :

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 254 max.                      | 0,278 | 0,559 | 0,695 | 1,370 | A        |
| 281 min.                      | 0,008 | 0,018 | 0,022 | 0,043 |          |
| 319 max.                      | 0,028 | 0,060 | 0,075 | 0,151 |          |

La loi est convenablement suivie surtout au maximum à 254 m $\mu$  pour des concentrations de 70 à 700  $\mu$ g pour 100 cm<sup>3</sup>.

#### Penthiobarbital (acide).

On a établi le spectre du pentothal (acide recristallisé) pour trois solutions dans l'alcool isopropylique, l'une à 0,00988 g pour 50 cm<sup>3</sup> que l'on a diluée ensuite 10 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (1), l'autre à partir de Nesdonal à 0,00178 pour 100 cm<sup>3</sup> (2), la troisième avec du Nesdonal à 0,00436 g pour 100 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite : 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (3).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | Pentothal<br>1<br>log $\epsilon$ | Nesdonal            |                     |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
|                               |                                  | 2<br>log $\epsilon$ | 3<br>log $\epsilon$ |
| 237 max.                      | 3,99                             | 3,96                | 3,99                |
| 252 min.                      | 3,48                             | 3,45                | 3,48                |
| 288,5 max.                    | 4,36                             |                     | 4,36                |
| 263 } points                  |                                  | 3,79                | 3,81                |
| 309 } fixes.                  |                                  | 3,68                | 3,67                |

Les valeurs trouvées pour log  $\epsilon$  montrent un accord satisfaisant. On a procédé à une vérification de la loi de Beer avec la solution (3). On prépare trois dilutions différentes : 10 cm<sup>3</sup>/100 cm<sup>3</sup> (1/10), 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1/10  | 2/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 237 max.                      | 0,046 | 0,093 | 0,220 | 0,437 | A        |
| 252 min.                      | 0,017 | 0,032 | 0,072 | 0,135 |          |
| 263                           | 0,034 | 0,062 | 0,150 | 0,294 |          |
| 288,5 max.                    | 0,108 | 0,208 | 0,518 | 1,03  |          |
| 309                           | 0,024 | 0,042 | 0,105 | 0,210 |          |

La solution dans l'alcool isopropylique suit la loi de Beer dans la zone de concentration étudiée de 100  $\mu$ g à 1 mg pour 100 cm<sup>3</sup>.

Méthylthiouracile, en solution dans l'alcool isopropylique.

On a établi le spectre pour une solution 0,00245 g pour 50 cm<sup>3</sup> qui est ensuite diluée 50 cm<sup>3</sup> pour 200 cm<sup>3</sup> (1) et pour une solution 0,00502 pour 100 cm<sup>3</sup> diluée ensuite 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (2).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1<br>log $\xi$ | 2<br>log $\xi$ |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| 243,5 min.                    | 3,425          | 3,425          |
| 261 point fixe                | 3,93           | 3,91           |
| 276 maximum                   | 4,16           | 4,14           |
| 309 point fixe                | 3,74           | 3,73           |

A partir de la solution (2) on a effectué trois dilutions. 10 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (4/10) et 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (5/10)

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 243,5 min.                    | 0,036 | 0,084 | 0,118 | 0,235 | A        |
| 261                           | 0,138 | 0,282 | 0,359 | 0,718 |          |
| 276 max.                      | 0,239 | 0,483 | 0,607 | 1,215 |          |
| 309                           | 0,092 | 0,184 | 0,237 | 0,471 |          |

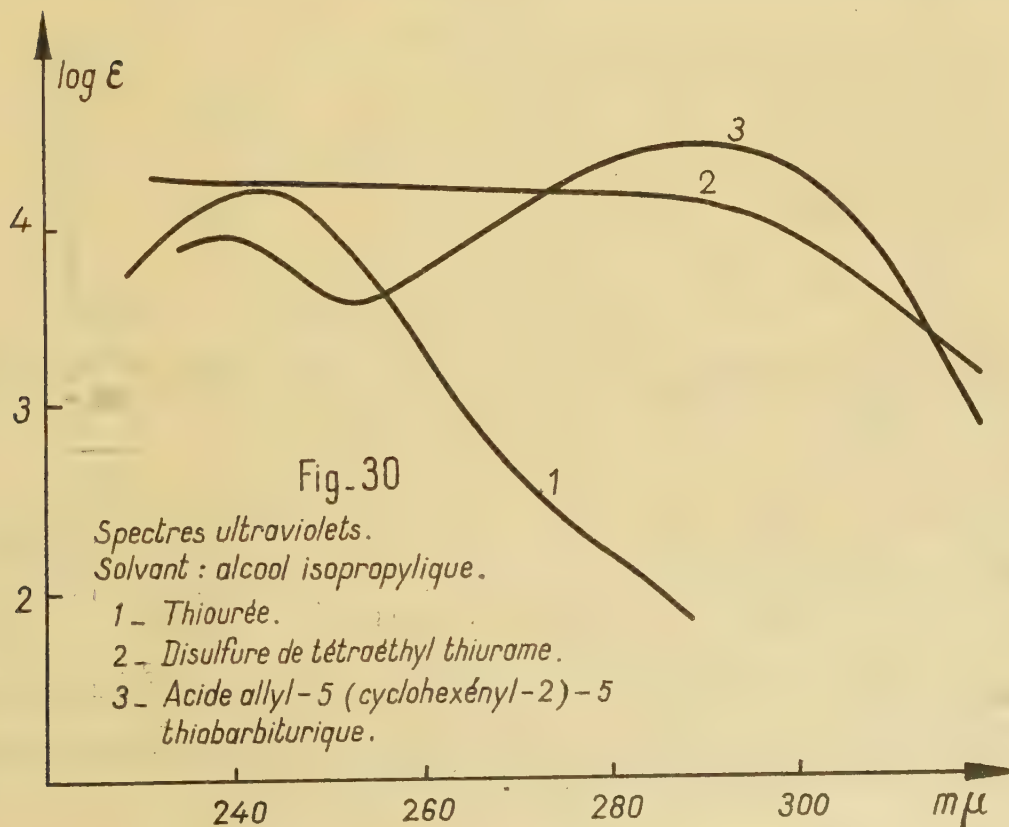
La loi de Beer est convenablement respectée entre 150  $\mu\text{g}$  et 1,3 mg pour 100  $\text{cm}^3$ .

### Kémithal (acide).

On a préparé deux solutions dans l'alcool isopropylique, l'une de 0,00320 g pour 100  $\text{cm}^3$  dont on dilue 20  $\text{cm}^3$  pour 50  $\text{cm}^3$  (1); l'autre : 0,01373 g pour 100  $\text{cm}^3$ , diluée ensuite 10  $\text{cm}^3$  pour 100  $\text{cm}^3$  (2).

Les valeurs de  $\log \epsilon$  pour des longueurs d'onde remarquables sont données dans le tableau

| Longueur d'onde<br>en $m\mu$ | 1<br>$\log \epsilon$ | 2<br>$\log \epsilon$ |
|------------------------------|----------------------|----------------------|
| 238 max.                     | 3,92                 | 3,94                 |
| 252,5 min.                   | 3,54                 | 3,556                |
| 290 max.                     | 4,37                 | 4,37                 |
| 264 } points                 | 3,78                 | 3,84                 |
| 311 } fixes.                 | 3,70                 | 3,68                 |



A partir de la solution (2) on a effectué les dilutions : 10 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (4/10) 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 238 max.                      | 0,092 | 0,179 | 0,221 | 0,457 | A        |
| 252,5 min.                    | 0,038 | 0,074 | 0,088 | 0,187 |          |
| 264                           | 0,074 | 0,146 | 0,177 | 0,362 |          |
| 290 max.                      | 0,249 | 0,495 | 0,610 | 1,220 |          |
| 311                           | 0,052 | 0,104 | 0,124 | 0,248 |          |

Le tableau  $\nearrow$  montre que le Kemithal (acide) en solution dans l'alcool isopropylique suit la loi de Beer aux longueurs d'onde examinées dans une zone de concentration allant de 200  $\mu$ g à 1,4 mg pour 100 cm<sup>3</sup>.

### Thiourée.

On a déterminé les valeurs de log  $\epsilon$  dans l'alcool isopropylique pour la solution : 0,00173 g pour 100 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite : 50 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (1) et la solution : 0,01405 g / 100 cm<sup>3</sup>, diluée à 10/200 cm<sup>3</sup> (2).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1<br>log $\epsilon$ | 2<br>log $\epsilon$ |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| 243 max.                      | 4,13                | 4,10                |
| 250                           | 3,92                | 3,97                |

La concordance est bonne. On a mesuré ensuite les valeurs de l'absorption à 243 m $\mu$  pour les dilutions suivantes à partir de (2). 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10) 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10) et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 243 max.                      | 0,233 | 0,467 | 0,587 | 1,160 | A        |

La thiourée suit la loi de Beer au maximum 243 m $\mu$  pour des concentrations comprises entre 100  $\mu$ g et 700  $\mu$ g pour 100 cm<sup>3</sup>.

Disulfirame.

On a déterminé les valeurs de  $\log \epsilon$  dans l'alcool isopropylique :

- pour une solution à 0,00175 g pour 100 cm<sup>3</sup> (1)
- pour une solution à 0,01878 g pour 100 cm<sup>3</sup> et diluée ensuite 10 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup> (2).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1<br>$\log \epsilon$ | 2<br>$\log \epsilon$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| 245                           | 4,15                 | 4,12                 |
| 250                           | 4,15                 | 4,12                 |
| 270                           | 4,12                 | 4,09                 |
| 282                           | 4,12                 | 4,08                 |
| 290                           | 4,08                 | 4,04                 |

Les résultats sont satisfaisants.

Sur les trois dilutions suivantes à partir de la solution 2 on vérifie la loi de Beer.

10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10) et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 245                           | 0,159 | 0,325 | 0,408 | 0,827 | A        |
| 250                           | 0,161 | 0,325 | 0,409 | 0,827 |          |
| 270                           | 0,152 | 0,305 | 0,384 | 0,772 |          |
| 282                           | 0,149 | 0,302 | 0,377 | 0,761 |          |
| 290                           | 0,137 | 0,278 | 0,348 | 0,700 |          |

L'accord est satisfaisant pour des concentrations allant de 300  $\mu$ g à 1,8 mg pour 100 cm<sup>3</sup>.

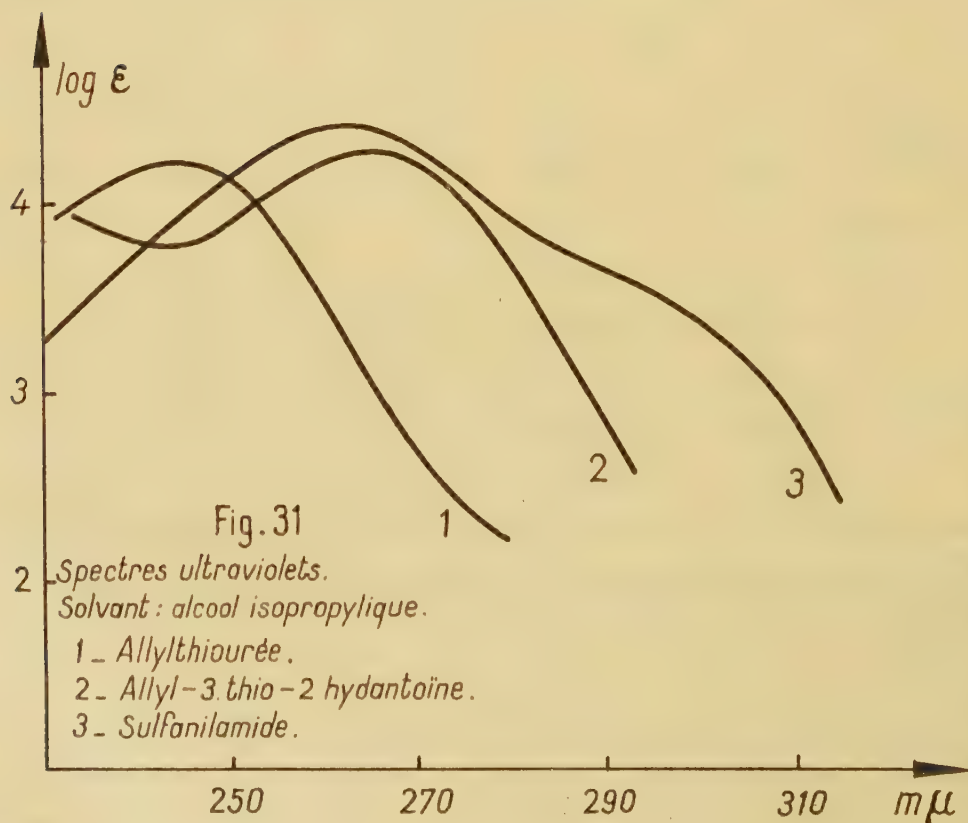
# Sulfanilamide.

On a, à partir des mesures d'absorption, calculé  $\log \epsilon$  dans l'alcool isopropylique pour deux solutions :

1. Solution à 0,00120 g pour 50 cm<sup>3</sup> et diluée 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.
2. Solution de sulfanilamide recristallisé dans l'eau, puis lavé à l'eau, à l'alcool et séché à l'étuve à 100° : 0,00114 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1<br>$\log \epsilon$ | 2<br>$\log \epsilon$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| 244                           | 3,89                 | 3,92                 |
| 256                           | 4,30                 | 4,31                 |
| 263 max.                      | 4,37                 | 4,387                |
| 270                           | 4,28                 | 4,29                 |
| 280                           | 3,94                 | 3,96                 |

La concordance est satisfaisante.



### Allylthiourée

On a établi les valeurs de  $\log \epsilon$  dans l'alcool isopropylique pour trois solutions :

1. Solution : 0,00050 g / 100 cm<sup>3</sup>
2. Solution : 0,00066 g / 50 cm<sup>3</sup>
3. Solution : 0,00150 g / 100 cm<sup>3</sup> diluée ensuite 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 1<br>$\log \epsilon$ | 2<br>$\log \epsilon$ | 3<br>$\log \epsilon$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 234                           | 4,019                | 3,957                | 3,945                |
| 243 max.                      | 4,229                | 4,159                | 4,139                |
| 256                           | 3,767                | 3,721                | 3,695                |
| 270                           | 2,689                | 2,736                | 2,834                |

On prépare d'autre part quatre dilutions :

10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10) et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en m $\mu$ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 234                           | 0,104 | 0,225 | 0,284 | 0,557 | A        |
| 243 max.                      | 0,174 | 0,362 | 0,452 | 0,900 |          |
| 256                           | 0,056 | 0,121 | 0,151 | 0,304 |          |

La loi de Beer est assez bien suivie de 180  $\mu$ g à 0,9 mg pour 100 cm<sup>3</sup>

### Allylthiohydantoïne.

On a calculé  $\log \epsilon$  dans l'alcool isopropylique avec les solutions suivantes :

1. Solution : 0,00153 g pour 50 cm<sup>3</sup> et diluée 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.
2. Solution du produit recristallisé : 0,00083 g pour 100 cm<sup>3</sup>.
3. Solution du produit recristallisé : 0,00093 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

Le corps d'origine est recristallisé deux fois à l'eau distillée, lavé à l'eau, à l'alcool et l'éther et séché à l'étuve vers 50°.

| Longueur d'onde<br>en mμ | 1<br>log ε | 2<br>log ε | 3<br>log ε |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| 236                      | 3,90       | 3,925      | 3,89       |
| 243 min.                 | 3,77       | 3,81       | 3,76       |
| 265 max.                 | 4,24       | 4,26       | 4,22       |

Les trois essais donnent des valeurs concordantes pour log ε . A partir de la solution 3 on fait trois dilutions : 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10), et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en mμ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 236                      | 0,09  | 0,178 | 0,227 | 0,455 | A        |
| 243 min.                 | 0,067 | 0,132 | 0,168 | 0,340 |          |
| 265 max.                 | 0,197 | 0,394 | 0,491 | 0,985 |          |

On observe une bonne concordance avec la loi de Beer dans la zone de concentration : 180 μg - 0,9 mg pour 100 cm<sup>3</sup>.

#### Thiosemicarbazide.

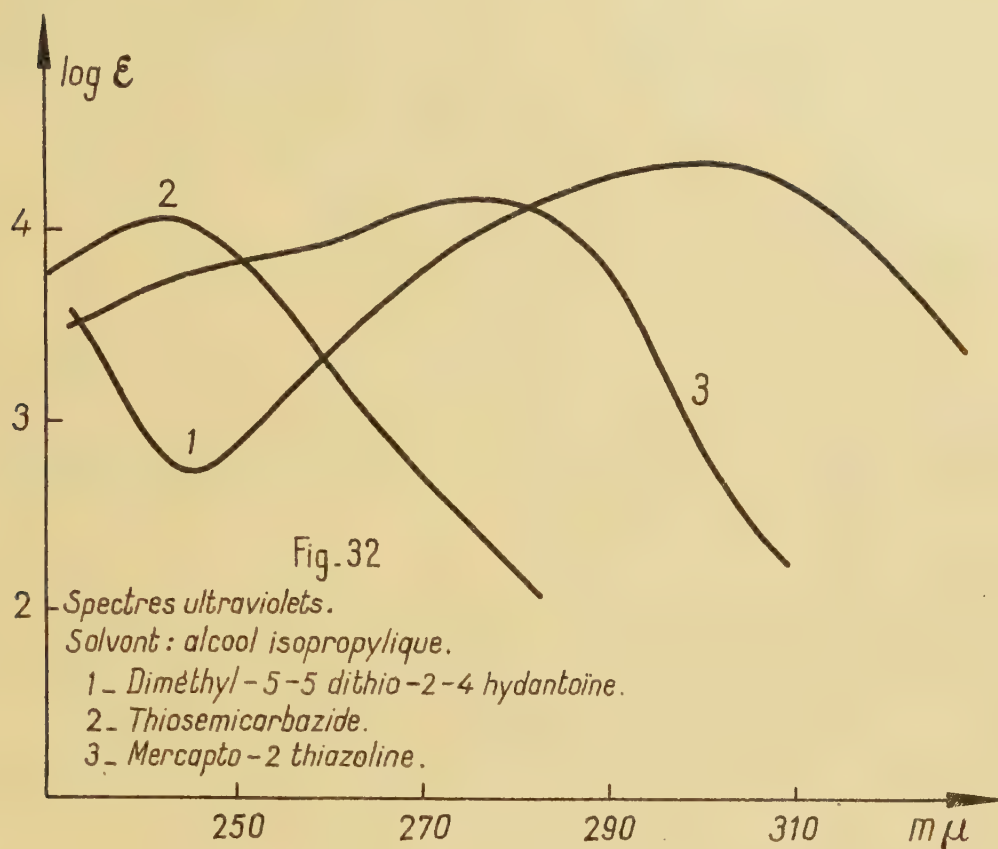
La thiosemicarbazide est recristallisée dans l'eau distillée et séchée à l'étuve.

On a étudié deux solutions dans l'alcool isopropylique.

1. Solution : 0,00212 g pour 50 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite : 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup>.
2. Solution : 0,0039 g pour 100 cm<sup>3</sup>, diluée ensuite : 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en mμ | 1<br>log ε | 2<br>log ε |
|--------------------------|------------|------------|
| 236                      | 3,96       | 4,00       |
| 241,5 max.               | 4,03       | 4,07.      |
| 250                      | 3,86       | 3,907      |

Il y a concordance à 1 % près.



On fait trois dilutions à partir de 2 : 10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10) et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en mμ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 241,5 max.               | 0,254 | 0,514 | 0,641 | 1,270 | A        |

La thiosemicarbazide en solution dans l'alcool isopropylique suit à la longueur d'onde du maximum 241,5 mμ la loi de Beer dans la zone de concentration 200 μg - 1 mg pour 100 cm<sup>3</sup>.

#### Diméthyldithiohydantoïne.

Les valeurs de log ε sont données pour les solutions suivantes dans l'alcool isopropylique.

1. Corps d'origine : 0,00094 g / 100 cm<sup>3</sup>.
2. Produit recristallisé dans l'eau et séché à 50° : 0,00046 g / 100 cm<sup>3</sup>.
3. Produit recristallisé : 0,00133 g / pour 100 cm<sup>3</sup> puis dilué : 25 cm<sup>3</sup> pour 100 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en mμ | 1<br>log ε | 2<br>log ε | 3<br>log ε |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| 236                      | 3,29       | 3,19       | 3,37       |
| 245 min.                 | 2,74       | 2,77       | 2,83       |
| 280                      | 4,11       | 4,06       | 4,24       |
| 290                      | 4,31       | 4,26       | 4,44       |
| 298,5 max.               | 4,37       | 4,31       | 4,51       |
| 328                      | 3,43       | 3,40       | -          |

La concordance n'est pas trop mauvaise mais elle est loin d'être parfaite.

La solution concentrée 3 est diluée : 5 cm<sup>3</sup> p. 50 cm<sup>3</sup> (1/10), 10 cm<sup>3</sup> p. 50 cm<sup>3</sup> (2/10), 15 cm<sup>3</sup> p. 50 cm<sup>3</sup> (3/10), et 25/50 cm<sup>3</sup> (5/10).

| Longueur d'onde<br>en mμ | 1/10  | 2/10  | 3/10  | 5/10  | Dilution |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 234                      | 0,038 | 0,071 | 0,087 | 0,133 | A        |
| 245 min.                 | 0,020 | 0,028 | 0,023 | 0,028 |          |
| 298,5 max.               | 0,281 | 0,529 | 0,801 | 1,330 |          |

Il apparaît que la diméthylthiohydantoïne ne suit pas la loi de Beer, pourtant assez bien pour le maximum à 298,5 mμ dans la région de concentration 100 μg - 500 μg pour 100 cm<sup>3</sup>.

#### Mercapto-2 thiazoline.

On détermine log ε dans l'alcool isopropylique pour trois solutions :

- N° 1 - Corps d'origine 0,00202 g pour 100 cm<sup>3</sup>, solution diluée ensuite : 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>.
- N° 2 - Corps recristallisé à l'eau distillée, lavé à l'eau distillée, à l'éther et séché à l'étuve vers 50° : 0,00059 g / 50 cm<sup>3</sup>, puis dilution: 20 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup>.

N° 3 - Corps recristallisé 0,00168 g p. 100 cm<sup>3</sup> puis dilution : 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en mμ | N° 1<br>log ε | N° 2<br>log ε | N° 3<br>log ε |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 236                      | 3,57          | 3,77          | 3,53          |
| 256                      | 3,88          | 4,07          | 3,82          |
| 275 max.                 | 4,19          | 4,38          | 4,12          |
| 290                      | 3,76          | 3,94          | 3,68          |

Les valeurs trouvées avec les solutions 1 et 3 sont en bonne concordance. Les écarts trouvés dans l'essai 2 s'expliquent par l'erreur introduite lors de la pesée de la prise d'essai.

#### Thioacétazone.

On a étudié deux solutions dans l'alcool isopropylique.

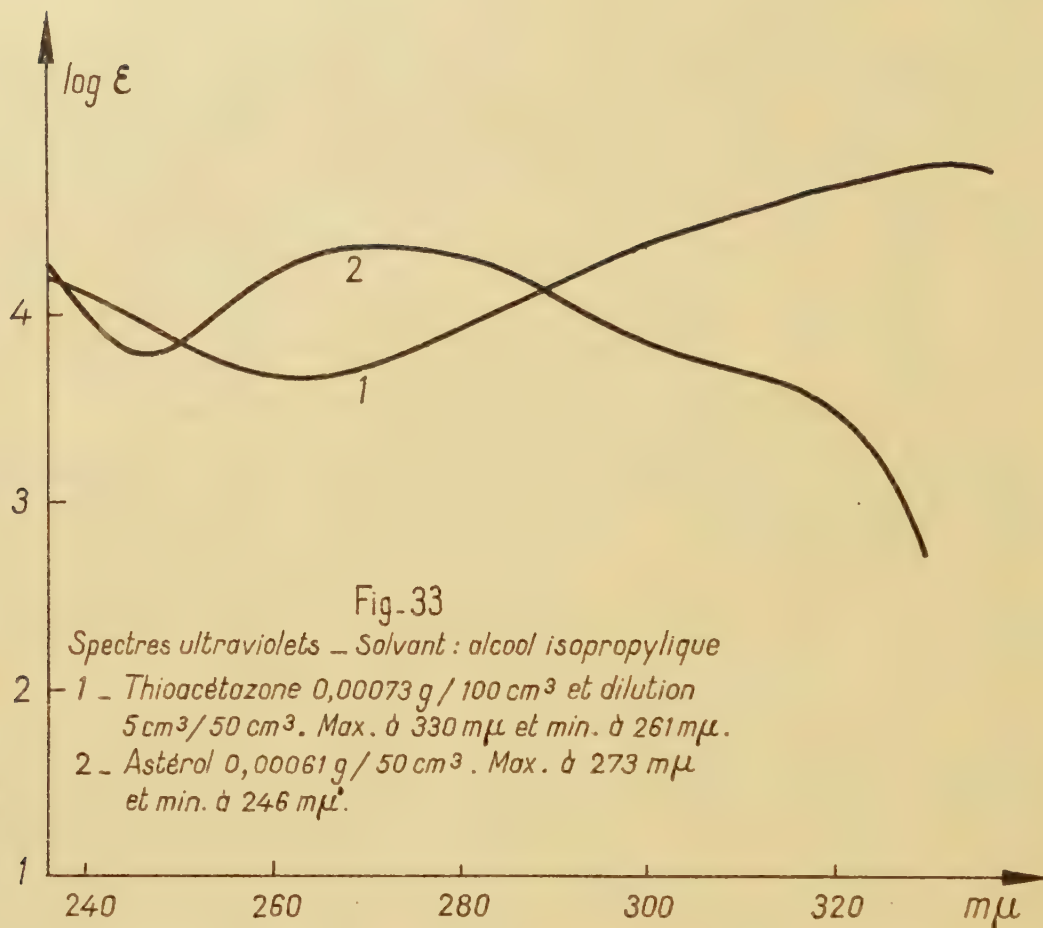
N° 1 - Solution : 0,00073 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

N° 2 - Solution : 0,00040 g pour 100 cm<sup>3</sup>.

| Longueur d'onde<br>en mμ | N° 1<br>log ε | N° 2<br>log ε |
|--------------------------|---------------|---------------|
| 261 min.                 | 3,67          | 3,685         |
| 296                      | 4,28          | 4,30          |
| 310                      | 4,54          | 4,56          |
| 316                      | 4,64          | 4,67          |
| 330 max.                 | 4,815         | 4,79          |

La concordance est bonne.

La solution 2 est diluée suivant les valeurs :  
10 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (2/10), 20 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (4/10), et 25 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup> (5/10).



| Longueur d'onde<br>en mμ | 2/10  | 4/10  | 5/10  | 10/10 | Dilution |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 261 min.                 | 0,019 | 0,032 | 0,041 | 0,082 | A        |
| 296                      | 0,068 | 0,134 | 0,168 | 0,341 |          |
| 330 max.                 | 0,207 | 0,416 | 0,514 | 1,04  |          |

La Livazone en solution isopropylique suit bien la loi de Beer dans la zone 80 μg - 400 μg pour 100 cm<sup>3</sup>.

Résumé.

Pour faciliter le dosage nous avons réuni dans le tableau suivant les meilleures conditions pour l'analyse, ainsi que les  $\log \epsilon$ . Le solvant a toujours été l'alcool isopropylique. La zone de concentration est choisie de telle sorte que la transmission soit comprise entre 20 % et 70 %, c'est-à-dire que A soit entre 0,700 et 0,150.

Le  $\log \epsilon$  indiqué dans le tableau est le  $\log \epsilon$  moyen.

La longueur d'onde préférable pour le dosage est habituellement celle du plus fort maximum.

| Corps                          | Région de concentration<br>en $\mu\text{g p.}100\text{ cm}^3$ | Longueur d'onde<br>en $\mu\mu$ | $\log \epsilon$   |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Phénothiazine                  | 70 - 350<br>700 - 3500                                        | 254 max.<br>319 max.           | 4,59<br>3,57      |
| Penthiobarbital (acide)        | 150 - 700<br>400 - 1500                                       | 288,5 max.<br>237 max.         | 4,36<br>3,98      |
| Méthylthiouracile              | 175 - 750                                                     | 276 max.                       | 4,15              |
| Kémithal (acide)               | 150 - 700<br>500 - 2000                                       | 290 max.<br>238 max.           | 4,37<br>3,93      |
| Thiourée                       | 100 - 450                                                     | 243 max.                       | 4,115             |
| Allylthiourée                  | 150 - 700                                                     | 243 max.                       | 4,18              |
| Allylthio-hydantoïne           | 150 - 700                                                     | 265 max.                       | 4,24              |
| Thiosemicarbazide              | 150 - 600                                                     | 241,5 max.                     | 4,05              |
| Diméthylldithio-<br>hydantoïne | 125 - 350                                                     | 298,5 max.                     | 4,40 <sup>‡</sup> |
| Mercepto-2 thiazoline          | 150 - 600                                                     | 275 max.                       | 4,16              |
| Thioacétazone                  | 60 - 275                                                      | 330 max.                       | 4,80              |
| Sulfanilamide                  | 100 - 500                                                     | 263 max.                       | 4,38              |

<sup>‡</sup> Ne suit pas bien la loi de Beer.

On peut doser le disulfirame à plusieurs longueurs d'onde sans préférence particulière. La courbe d'absorption ne présente aucun maximum ou minimum très marqués. La région de concentration à conseiller va de 350 µg à 1700 µg pour 100 cm<sup>3</sup>. (Voir page 93)

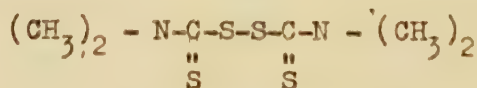
## UTILISATION DE L'ACTION DU CUIVRE AU DOSAGE COLORIMETRIQUE DU DISULFIRAME

### GENERALITES.

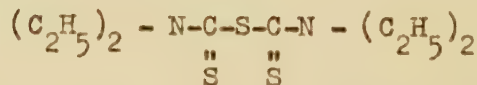
Des essais préliminaires montrent que l'action du cuivre se manifeste dans plusieurs solvants, tels que méthanol, éthanol, éther, chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, hexane, pentane, dioxane, benzène, xylène. Les solutions deviennent jaunes plus ou moins rapidement. Le maximum se trouve toujours, pour tous ces solvants, vers 434 mµ. On a également essayé d'autres métaux. Le zinc, l'étain, le platine, le magnésium, l'aluminium, le plomb ne produisent pas de coloration, même après chauffage au bain-marie. Mais les sels de cuivre, tels que le sulfate de cuivre anhydre et cristallisé, l'alliage de Dewarda (Al 50, Cu 45 et Zn 5), le fer en fils de clavecin et le fer en lames nettoyées à l'acide nitrique comme indiqué par ailleurs, produisent une couleur jaune, ainsi que le font les tournures de cuivre. La vitesse de l'action dépend de la température et du poids du catalyseur. Le fer en lames non lavées ne présente aucune action. Il apparaît que l'action de l'acide nitrique sur le fer rend la surface polie des lames plus active. On a pu démontrer la présence de traces de cuivre dans le fer par la méthode de Fleury et Courtois (6).

Cependant des études plus complètes s'imposent sur la pureté et l'état de la surface du fer pour élucider son activité sur les composés soufrés organiques.

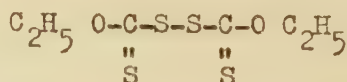
La réaction a été essayée sur des corps voisins, tels que le disulfure de tétraméthyl thiurame (méthylidisulfirame, méthyldithiourame),



le monosulfure de tétraéthyl thiurame (sulfirame),



et le diéthylxanthogène (bis éthyl xanthogène)



Pour cela 5 à 10 mg de substance sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétone (ou de méthanol). On ajoute un petit morceau de tournure de cuivre. Après une à deux minutes on obtient une teinte jaune pour le disulfirame et le méthylsulfirame, tandis que le diéthylxanthogène ne présente aucune coloration. Les solutions de sulfirame (le corps est lui-même jaune) deviennent de plus en plus jaunes après un contact prolongé avec le cuivre (au moins une ou deux heures).

Il semble donc que l'action immédiate soit spécifique du groupement  
 $\begin{array}{c} >N-C-S-S-C-N< \\ \text{"} \quad \text{"} \\ S \quad S \end{array}$  comportant deux atomes d'azote.

#### OBSERVATIONS PRELIMINAIRES.

Des essais ont montré l'influence du poids du cuivre en tournure, - c'est-à-dire pratiquement de la surface moins facile à évaluer -, de la température, du temps et de la concentration du disulfirame sur le développement de la couleur.

#### Poids de cuivre.

Une solution de disulfirame dans l'acétone 0,00286 g pour 200 cm<sup>3</sup> est soumise à l'action du cuivre. On maintient la concentration de disulfirame et la température constantes et on fait varier le poids de cuivre (donc la surface).

1. 10 cm<sup>3</sup> de la solution + 0,068 g de tournures de cuivre
2. 10 cm<sup>3</sup> + 0,34 g de cuivre
3. 10 cm<sup>3</sup> + 0,56 g de cuivre

On mesure, après une durée déterminée, l'absorption A à la longueur d'onde 434 mμ du maximum correspondant à la coloration.

| Temps | A     |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
|       | 1     | 2     | 3     |
| 2 h.  | 0,085 | 0,184 | 0,532 |
| 5 h.  | 0,182 | 0,397 | 0,627 |
| 24 h. | 0,618 | 0,580 | 0,332 |
| 30 h. | 0,669 | 0,522 | 0,248 |

La solution 3 atteint l'intensité maximum de coloration au bout de 5 heures environ. La teinte diminue ensuite continuellement. Pour la deuxième solution le maximum est obtenu après environ 20 h., tandis que la couleur de la solution 1 n'a atteint son maximum qu'au bout de 30 heures.

### Température.

On soumet la même solution de disulfirame dans l'acétone à l'action d'un poids constant du cuivre, en faisant varier la température. On ajoute 0,105 g de tournure de cuivre à 10 cm<sup>3</sup> de la solution dans trois tubes à essais bouchés à l'émeri. Les températures de chacun des tubes sont respectivement à la température du laboratoire (environ 20°), 40° et 70°C au bain-marie.

| Temps   | A     |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
|         | 20°   | 40°   | 70°   |
| 3 h. 15 |       |       | 0,534 |
| 4 h.    | 0,170 | 0,548 | 0,404 |
| 6 h.    | 0,245 | 0,616 | 0,352 |
| 7 h.    | 0,285 | 0,652 |       |

On voit que la couleur se développe plus vite si la température d'expérience est plus élevée. L'essai à 70° a déjà obtenu son maximum après 2 à 3 heures et baisse ensuite continuellement.

### Concentration de disulfirame.

On fait varier la concentration tandis que le poids du cuivre et la température restent constants. Une solution dans l'acétone 0,00286 g pour 200 cm<sup>3</sup> est utilisée pour l'expérience suivante :

1. 1 cm<sup>3</sup> amené à 10 cm<sup>3</sup> + 0,499 g de cuivre
2. 5 cm<sup>3</sup> amené à 10 cm<sup>3</sup> + 0,499 g de cuivre
3. 10 cm<sup>3</sup> de la solution + 0,499 g de cuivre

Les essais sont faits dans de petits flacons de verre bouchés à l'émeri, et à la température du laboratoire.

| Temps   | A        |          |           |
|---------|----------|----------|-----------|
|         | 1 (1/10) | 2 (5/10) | 3 (10/10) |
| 2 h.    | 0,063    | 0,273    | 0,448     |
| 4 h. 30 | 0,057    | 0,320    | 0,658     |
| 5 h.    | 0,057    | 0,317    | 0,655     |
| 7 h.    | 0,052    | 0,287    | 0,600     |
| 25 h.   | 0,027    | 0,148    | 0,365     |

On obtient, au bout de 4 heures 30, les valeurs d'absorption 0,057 , 0,320 , 0,658 . Ces valeurs sont très acceptables. Par conséquent la réaction peut être utilisée dans une méthode colorimétrique de dosage du disulfirame.

#### DOSAGE PROPREMENT DIT.

A la suite de nouveaux essais préliminaires dans d'autres solvants nous avons établi des méthodes dans les trois solvants suivants, acétone, cyclohexane et méthanol.

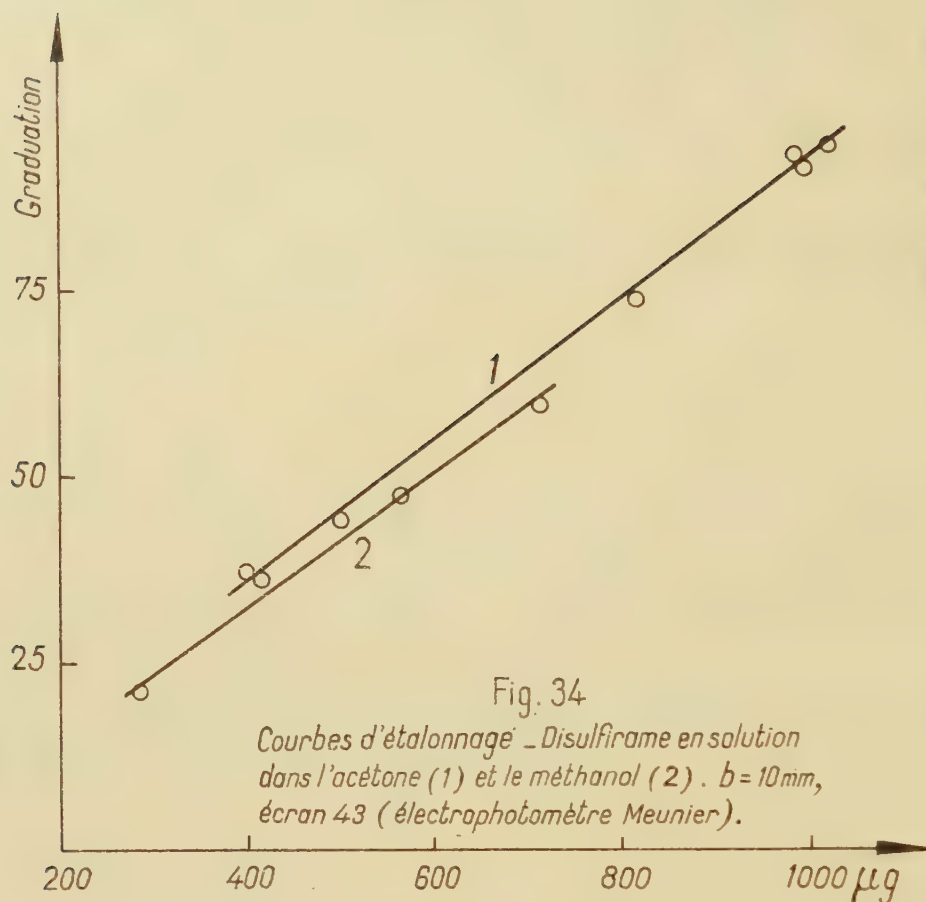
#### Acétone.

La courbe d'étalonnage est établie à partir d'une solution dont la concentration est d'environ 1 mg pour 100 cm<sup>3</sup> d'acétone et diluée successivement aux 2/10, 4/10, 5/10 etc. On pourra ainsi couvrir une région allant de 200 µg à 1000 µg par 100 cm<sup>3</sup>. Les prises d'essai sont de 10 cm<sup>3</sup> de chacune des solutions. On ajoute 0,45 g  $\pm$  5 mg de tournure de cuivre traitée à l'acide nitrique et on laisse les solutions 7 heures à la température du laboratoire, en agitant de temps en temps. La vitesse de la réaction n'est pas toujours exactement la même. Le meilleur procédé consiste à effectuer deux ou trois mesures successives vers la fin de la transformation, en suivant ainsi le développement de la coloration au voisinage de son maximum d'intensité. La couleur reste sensiblement constante au moins pendant 1/2 heure à 1 heure au voisinage du maximum.

Nous avons utilisé l'électrophotomètre P. Meunier avec écran bleu 43. Cet écran possède une transmission maximum vers 430 mµ et correspond ainsi parfaitement à la longueur d'onde du maximum d'absorption de la solution à 434 mµ . A partir de solutions à 0,00206 g pour 100 cm<sup>3</sup> et à 0,001 g pour 100 cm<sup>3</sup>, on obtient les valeurs présentées dans le tableau suivant et la figure 34.

| Concentration<br>µg                  | 400  | 412  | 500  | 824  | 1000 | 1030 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Graduation de<br>l'électrophotomètre | 38,2 | 38,5 | 45,0 | 75,6 | 93,0 | 95,0 |
|                                      | 36,2 | 36,7 | 44,8 | 73,3 | 92,0 |      |
| Moyenne                              | 37   | 37   | 45   | 74   | 92,5 | 95   |

La courbe d'étalonnage est rectiligne.



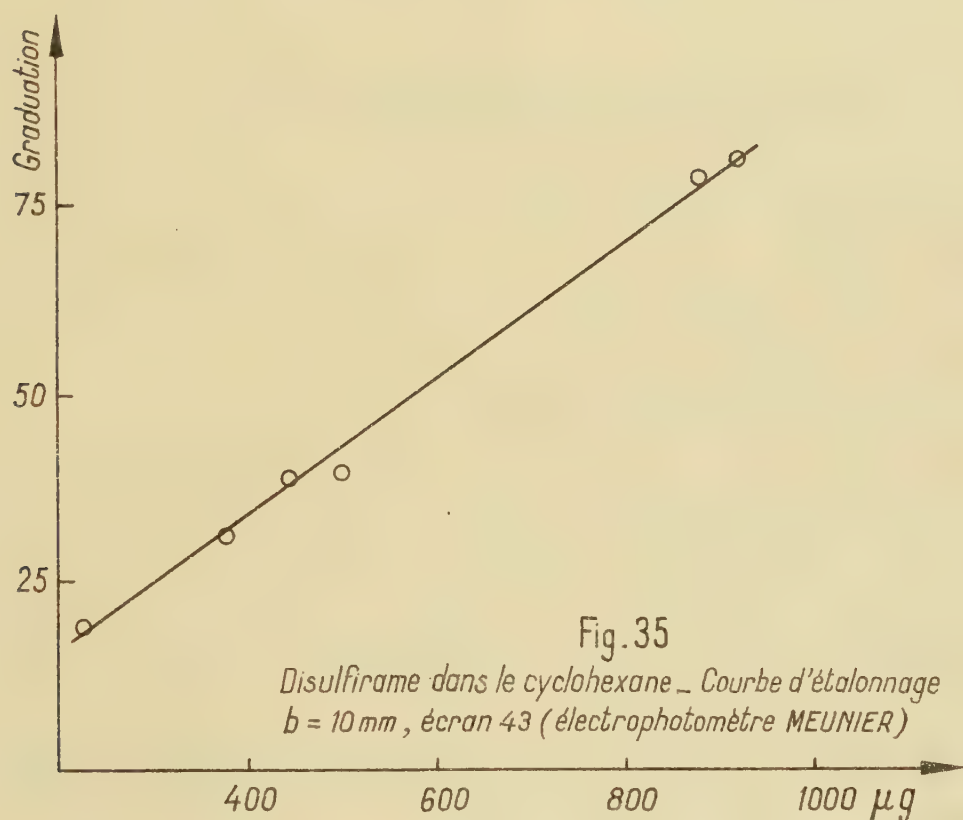
### Cyclohexane.

Les essais ont montré qu'un temps de 25 à 27 heures était convenable pour le dosage avec une quantité de cuivre de 0,45 g. Pour le reste le procédé est le même que celui suivi dans l'acétone. La méthode s'utilise dans une région de concentration de 200  $\mu\text{g}$  à 1000  $\mu\text{g}$  par 100  $\text{cm}^3$ . Pour les concentrations inférieures à 200  $\mu\text{g}$  l'action du cuivre est trop rapide et pour celles supérieures à 1000  $\mu\text{g}$ , la coloration ne s'intensifie pas au maximum dans le temps indiqué de 26 heures.

Pour contrôler la stabilité de la coloration les solutions sont filtrées après les mesures pour les séparer du cuivre et abandonnées à la température du laboratoire pendant 100 heures. L'absorption mesurée au bout de ce temps garde la même valeur ce qui prouve que le corps formé par action du cuivre est stable en l'absence de ce métal.

On fait les solutions dans du cyclohexane dit pur, mais non particulièrement purifié comme pour l'usage spectrophotométrique dans l'ultraviolet. On prépare les solutions suivantes : 0,00219 g pour 100  $\text{cm}^3$ , et 0,00092 g pour 100  $\text{cm}^3$ . Les valeurs de l'absorption exprimées en graduations de l'électrophotomètre sont présentées dans le tableau ci-après. La figure 35 représente la courbe d'étalonnage dans le cyclohexane.

| Concentration<br>$\mu\text{g}$             | 219  | 368  | 438  | 460  | 876  | 920  | 1095 |
|--------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Graduation de<br>l'électropho-<br>tomètre. | 18,0 | 30,0 | 38,0 | 39,5 | 78,5 | 83,4 | 99,2 |
|                                            | 18,0 | 31,0 | 37,5 | 38,2 | 79,0 | 81,6 | 95,3 |
| Moyenne                                    | 18   | 30,5 | 38   | 39   | 79   | 82   | 97   |



### Méthanol.

Nous avons utilisé 0,20 g de tournure de cuivre en maintenant le contact pendant 5 à 6 heures. La courbe d'étalonnage est tracée dans une région de concentration allant de 250  $\mu\text{g}$  pour 100  $\text{cm}^3$  à partir de la solution 0,00142 g pour 100  $\text{cm}^3$ .

Les valeurs de l'absorption sont présentées dans le tableau et figure 34.

| Concentration<br>μg                        | 284  | 568  | 710  |
|--------------------------------------------|------|------|------|
| Graduation de<br>l'électropho-<br>tomètre. | 24,0 | 49,5 | 62,5 |
|                                            | 23,7 | 48,3 | 61,8 |
|                                            | 23,0 | 46,0 | 60,0 |
|                                            | 21,0 |      | 57,1 |
| Moyenne                                    | 22,5 | 48   | 60   |

### DOSAGE DE DEUX SUBSTANCES EN MELANGE.

#### PAR DIFFERENCE D'ABSORPTION.

Nous avons choisi deux exemples.

#### Diméthylldithiohydantoïne et thiosemicarbazide.

On prépare tout d'abord une solution dans l'alcool isopropylique de diméthylldithiohydantoïne recristallisée : 0,00133 g pour 100 cm<sup>3</sup> que l'on dilue : 25 cm<sup>3</sup> pour 50 cm<sup>3</sup>. On mesure l'absorption de la solution diluée.

On prépare ensuite une solution dans l'alcool isopropylique de thiosemicarbazide recristallisée : 0,00502 g pour 100 cm<sup>3</sup> que l'on dilue : 5 cm<sup>3</sup>/50 cm<sup>3</sup>. On mesure de même l'absorption de cette solution diluée pure.

Enfin on prépare une solution contenant les deux substances de telle sorte que la solution du mélange renferme des concentrations de chacune des deux substances égales à celles mentionnées ci-dessus, dans les solutions diluées.

5 cm<sup>3</sup> de la solution concentrée de thiosemicarbazide et 25 cm<sup>3</sup> de la solution concentrée de diméthylldithiohydantoïne sont mélangés et dilués à 50 cm<sup>3</sup>.

Après mesure de l'absorption totale on remarque que cette dernière s'obtient en additionnant les absorptions des composants.

On trouve par exemple :

| Longueur d'onde en $m\mu$                   | Thiosemicarbazide | Diméthyl-dithio-<br>hydantoïne | Mélange.<br>Calculée | Mélange<br>Trouvée |   |
|---------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------|---|
| 241,5 max. de<br>thiosemicarbazide          | 0,527             | 0,037                          | 0,564                | 0,556              | A |
| 245 min. de diméthyl-<br>dithiohydantoïne   | 0,510             | 0,028                          | 0,538                | 0,530              |   |
| 298,5 max. de diméthyl-<br>dithiohydantoïne | 0,006             | 1,330                          | 1,336                | 1,331              |   |

Les longueurs d'onde les plus favorables pour le dosage du mélange sont celles du maximum de la thiosemicarbazide à 241,5  $m\mu$  et celle du maximum de la diméthyl-dithiohydantoïne à 298,5  $m\mu$ , en tenant compte que la thiosemicarbazide n'absorbe presque pas à 298,5  $m\mu$  et que la diméthyl-dithiohydantoïne possède son minimum à 245  $m\mu$ . On a utilisé pour ces deux longueurs d'onde les coefficients d'extinction moléculaires  $\epsilon$  trouvés plus haut. Nous avons calculé les concentrations et nous avons trouvé :

|                          | Thiosemicarbazide          | Diméthyl-dithiohydantoïne   |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Concentration<br>obtenue | 0,00388 g pour 1000 $cm^3$ | 0,006645 g pour 1000 $cm^3$ |
| Valeur<br>théorique      | 0,0039 g pour 1000 $cm^3$  | 0,00665 g pour 1000 $cm^3$  |

Les résultats sont excellents.

#### Thiourée et Phénothiazine.

On prépare une solution dans l'alcool isopropylique de thiourée 0,01405 g pour 100  $cm^3$  que l'on dilue : 10  $cm^3$  pour 200  $cm^3$ . Cette solution diluée (A) est à nouveau diluée : 25  $cm^3$  pour 50  $cm^3$  (B). On mesure l'absorption de cette solution B.

On fait d'autre part une solution de phénothiazine : 0,00272 g pour 100  $cm^3$  que l'on dilue : 25  $cm^3$  pour 100  $cm^3$  (C). Cette solution est à nouveau diluée : 25  $cm^3$  pour 50  $cm^3$  (D). On étudie l'absorption de la solution D.

On mélange ensuite 25  $cm^3$  de la solution diluée A de thiourée et 25  $cm^3$  de la solution diluée C de phénothiazine. Le mélange obtenu possède ainsi des concentrations de chacun des deux constituants égales à celles mentionnées ci-dessus (B) et (D).

Les absorptions sont additives à toutes les longueurs d'onde.

On trouve par exemple.

| Longueur d'onde en $m\mu$ | Thiourée | Phéno-<br>thiazine | Mélange<br>Calculée | Mélange<br>Trouvée | A |
|---------------------------|----------|--------------------|---------------------|--------------------|---|
| 242 max. thiourée         | 0,595    | 0,298              | 0,893               | 0,875              |   |
| 254 max. phénothiazine    | 0,237    | 0,710              | 0,947               | 0,930              |   |
| 281 min. phénothiazine    | 0,009    | 0,026              | 0,035               | 0,028              |   |
| 319 max. phénothiazine    | 0        | 0,078              | 0,078               | 0,076              |   |

Pour faire l'analyse on dose d'abord la phénothiazine au maximum à 319  $m\mu$ , longueur d'onde à laquelle la thiourée n'absorbe pas. On calcule ensuite l'absorption de la phénothiazine à la longueur d'onde de 242  $m\mu$  correspondant au maximum de la thiourée, en utilisant la concentration trouvée à 319  $m\mu$  et le coefficient d'extinction moléculaire de la phénothiazine à 242  $m\mu$ . On trouve ainsi l'absorption propre de la thiourée à 242  $m\mu$  et par suite sa concentration, en utilisant le coefficient d'extinction moléculaire à 242  $m\mu$  précédemment déterminé.

On obtient ainsi.

|                            | Thiourée  | Phénothiazine |
|----------------------------|-----------|---------------|
| Concentration<br>obtenue   | 3,56 mg/l | 3,34 mg/l     |
| Concentration<br>théorique | 3,51 mg/l | 3,40 mg/l     |

Ces deux exemples montrent que la méthode est valable et qu'elle peut être utilisée pour résoudre des problèmes analogues.

#### ESSAI D'UTILISATION DE L'ACTION CATALYTIQUE DU CUIVRE POUR LE DOSAGE DE MELANGES DE THIOUREE ET DE PHENOTHIAZINE.

On a soumis le même mélange que précédemment à l'action du cuivre. Le cuivre détruit la thiourée, tandis que la phénothiazine n'est pas attaquée.

On divise la solution du mélange en trois flacons.

1. Solution témoin.
2. 20 cm<sup>3</sup> de la solution au contact de tournure de cuivre lavée.
3. Même expérience avec deux fois plus de cuivre.

On remarque que la solution témoin reste inchangée, tandis que les valeurs de l'absorption pour les solutions 2 et 3 diminuent au fur et à mesure que la thiourée est détruite.

On obtient le spectre final du mélange soumis à l'action du cuivre. Ce spectre est identique à celui de la phénothiazine seule pure, en solution. Les maximums et le minimum sont aux mêmes longueurs d'onde et les absorptions sont les mêmes. La thiourée est alors tout à fait détruite tandis que la phénothiazine est inattaquée.

| Longueur d'onde<br>en mμ    | 1     |       |       | 2     |       | 3     |       | Absorption de<br>la phénothia-<br>zine pure | A |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------------|---|
|                             |       |       |       |       |       |       |       |                                             |   |
| 234                         | 0,590 | 0,613 | 0,600 | 0,321 | 0,213 | 0,212 | 0,207 | 0,192                                       |   |
| 243 max. thiourée           | 0,875 | -     | -     | 0,472 | -     | 0,319 | -     | 0,298                                       |   |
| 254 max. phéno-<br>thiazine | 0,930 | -     | 0,932 | 0,778 | 0,713 | 0,712 | 0,701 | 0,710                                       |   |
| 281 min. phéno-<br>thiazine | 0,028 | 0,037 | 0,024 | 0,032 | 0,026 | 0,033 | 0,031 | 0,026                                       |   |
| 319 max. phéno-<br>thiazine | 0,076 | 0,080 | 0,075 | 0,080 | 0,080 | 0,082 | 0,085 | 0,078                                       |   |
| Temps en heures             | 0 h   | 22h30 | 51h30 | 22h30 | 51h30 | 22h15 | 51h30 |                                             |   |

Après action du cuivre on dose la phénothiazine par exemple à partir du maximum à 254 mμ .

A partir de l'absorption du mélange initial on calcule l'absorption de la thiourée et on en déduit la concentration.

Cette méthode peut être utile pour des mélanges dans lesquels la thiourée possède un spectre très proche de celui de l'autre substance qui, naturellement, ne doit pas être sensible à l'action du cuivre.

La même idée peut être utilisée pour toutes substances dont les spectres évoluent de façon notable sous l'action du cuivre telles que : thiosemicarbazide dans l'alcool isopropylique, allylthiourée dans l'alcool isopropylique, 2-mercaptothiazoline dans l'alcool isopropylique et 2-mercaptothiazoline dans le cyclohexane.

---

2<sup>e</sup> PARTIE

---

SPECTROPHOTOMÉTRIE  
DANS L'INFRAROUGE.

---



## INTRODUCTION

Les principes de la détermination de l'absorption d'une substance et les lois d'absorption sont les mêmes dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet, en particulier les notions de transmission et d'absorption.

Les appareils utilisés en infrarouge enregistrent en général automatiquement la transmission (en pourcentage) soit en fonction de la longueur d'onde exprimée en  $\mu$ , soit en fréquence en fresnels ou en nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . Par suite de l'étendue du domaine des radiations infrarouges, depuis  $0,7 \mu$  jusqu'à près de 1 mm (ou  $1000 \mu$ ), il est nécessaire d'utiliser diverses sources lumineuses, divers procédés de dispersion et des moyens variés de détection et de mesure de la radiation transmise. A cause de cela et pour des raisons de commodité l'infrarouge est partagé en très proche infrarouge de  $0,7 \mu$  à  $1 \mu$  environ, en proche infrarouge de  $1 \mu$  à  $2,5 \mu$ , en infrarouge moyen de  $2,5$  à  $30 \mu$  environ et au delà en infrarouge lointain. Les spectrophotomètres infrarouges usuels ne couvrent que la région comprise entre  $2 \mu$  et  $16 \mu$ .

Si un grand nombre de substances sont transparentes dans l'ultraviolet et le visible, elles absorbent presque toujours dans l'infrarouge. La région utilisée pour l'analyse fonctionnelle est surtout l'infrarouge moyen jusqu'à  $8 \mu$ , mais également le proche infrarouge. Des groupements fonctionnels, tels, entre autres, que OH, NH, CO possèdent dans cette région des bandes d'absorption caractéristiques. Il en résulte que la spectrophotométrie infrarouge rend d'éminents services dans les déterminations des structures moléculaires. Pourtant la position des bandes ainsi que leur intensité ne sont pas des grandeurs absolues car les groupements d'atomes voisins produisent des perturbations. Cependant, par comparaison avec des spectres de corps connus de structure voisine, on peut obtenir des informations assez sûres pour l'analyse fonctionnelle. On trouve dans la littérature des tableaux rassemblant les bandes de divers groupements (GUY -7- et WILLIAMS -8- ).

La région dans l'infrarouge au delà de  $8 \mu$  est surtout intéressante du point de vue de l'identification car même des corps très proches possèdent dans cet intervalle des spectres nettement différents. Seules les substances inverses optiques possèdent des spectres identiques. Dans cette région on trouve des fréquences dites "de déformation". Les vibrations entre atomes ne s'ef-

fectuent plus alors dans la direction de l'axe de la liaison, comme pour les fréquences qui caractérisent les groupements fonctionnels, mais perpendiculairement à celle-ci. Par suite, la position et l'intensité des bandes dépendent étroitement de la structure de la molécule ainsi que de la structure cristalline et par conséquent de l'état physique sous lequel le corps est examiné.

#### APPAREILLAGE ET TECHNIQUE.

On peut trouver des informations complètes sur ce sujet dans l'ouvrage de LECOMTE (9) et dans les exposés de BERTON (10), (11). Les sources utilisées dans la région utilisée en analyse sont la lampe de NERNST, constituée d'oxydes réfractaires, la lampe GLOBAR, constituée par une tige en carbure de silicium aggloméré. Le maximum de pouvoir émissif se place vers  $1,5\mu$  et l'énergie devient très faible au delà de  $10\mu$ . Les thermocouples, les détecteurs pneumatiques, les bolomètres sont utilisés comme détecteurs dans l'infrarouge moyen. Ils sont basés sur l'effet thermique produit lors de l'absorption du rayonnement infrarouge. Dans le thermocouple la variation de température produite engendre un courant électrique qui ensuite est amplifié. Les bolomètres sont basés sur les variations de résistance électrique.

Les appareils dispersifs sont soit des réseaux, soit des prismes transparents aux longueurs d'onde considérées. Le quartz a une limite supérieure égale à  $3,5\mu$ , le fluorure de lithium à  $6\mu$  et le chlorure de sodium à  $16\mu$ .

Les substances sont étudiées soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, ou en solution, soit sous forme de solide. Pour les liquides ou les solides en solution on utilise le plus souvent des cuves d'une épaisseur de  $0,3\text{ mm}$ ,  $0,1\text{ mm}$  ou  $0,01\text{ mm}$ . Elles consistent en deux lames à faces parallèles, souvent en sel gemme ou en bromure de potassium, maintenues à distance convenable par une mince feuille d'étain ou de matière plastique.

Les substances qui ne se dissolvent pas dans les solvants usuels peuvent être étudiées si elles sont finement pulvérisées et dispersées dans le Nujol ou l'huile de paraffine pure. On peut encore étudier les corps solides en couche mince en les dissolvant dans un solvant volatil, en déposant un peu de solution sur une lame et faisant évaporer le solvant sur la lame. Il est possible également de fondre un peu de la substance sur une lame de sel gemme, à condition que la température de fusion soit assez basse et on laisse ensuite cristalliser par refroidissement. Une méthode récente consiste à disperser la substance dans du bromure de potassium cristallisé et à comprimer le tout. On obtient ainsi une pastille dont le support, bromure de potassium, est très transparent. Il n'apparaît donc que le spectre de la substance solide dispersée. Cette technique séduisante est certainement appelée à prendre un grand développement même en analyse quantitative.

Par ces dernières méthodes on évite l'influence du solvant sur le spectre.

Le choix des solvants constitue une difficulté sérieuse parce que la plupart d'entre eux ne sont transparents que dans des régions étroites du spectre. Il n'existe pas de solvant idéal et il est souvent nécessaire d'en utiliser plusieurs

afin de couvrir des intervalles de longueur d'onde suffisants. Les propriétés dissolvantes jouent évidemment un rôle important. Nous avons utilisé le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme purs. Les domaines d'utilisation sont d'après TORKINGTON et THOMPSON (12)

|                                    |           |          |           |
|------------------------------------|-----------|----------|-----------|
| $\text{CS}_2$ 3,5 à 4,2            | 5 à 6     | 7 à 11   | 12,5 à 20 |
| $\text{CCl}_4$ 0,2 à 6             | 6,6 à 7,7 | 8,5 à 10 | 14 à 20   |
| $\text{CHCl}_3$ 3,5 à 6,6<br>(pur) | 7 à 7,7   | 9 à 10   | 16,5 à 20 |

La pureté des solvants est primordiale. Le chloroforme est débarrassé de l'alcool par la technique usuelle, lavage à l'eau, séchage sur  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  anhydre et ensuite distillation à  $61^\circ,5$ .

La figure 36 montre les spectres du chloroforme purifié et du chloroforme renfermant 0,5% d'alcool (épaisseur  $3/10$  mm).

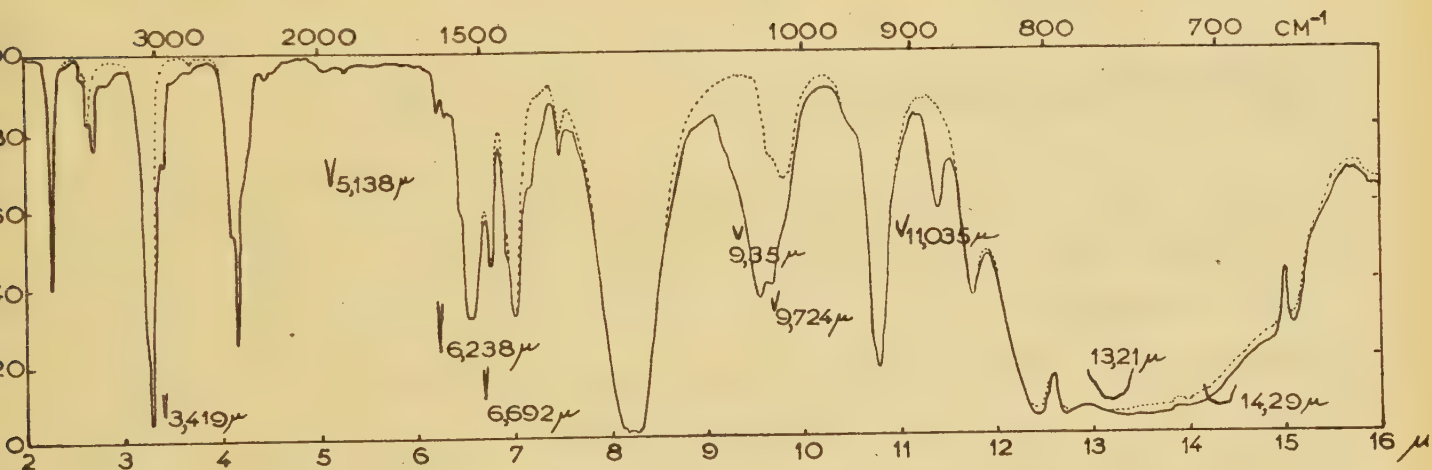


Fig.36.- Spectres infrarouges  
 — chloroforme renfermant 0,5% d'alcool  
 ..... chloroforme purifié ( $e = 3/10^e$  mm).

Les meilleurs solvants du point de vue de la transparence sont le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Pourtant, lors du dosage des médicaments le chloroforme pur paraît devoir être le plus souvent utilisé car la solubilité des substances étudiées est en général trop faible dans le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone pour pouvoir établir des courbes d'étalonnage. Avec les produits biologiques, l'eau lourde a donné des résultats intéressants entre 4 et 8  $\mu$ . L'eau ordinaire devient absolument opaque au delà de 1  $\mu$ .

### ANALYSE QUALITATIVE

Le problème se présente souvent sous l'aspect de la démonstration de l'identité de deux corps. On compare alors les spectres pris dans des conditions identiques, telles que même état physique, même épaisseur, même concentration et même solvant. Les spectrophotomètres doivent être si possible du même type.

Le problème peut être un problème d'analyse fonctionnelle. Il est alors prudent de comparer le spectre du corps inconnu aux spectres de substances connues dont les structures sont proches de celle prévue pour le corps inconnu. On peut donc prévoir certains groupements d'atomes dans la molécule. Par des méthodes chimiques usuelles on vérifie ensuite la structure présumée. Le temps gagné à l'aide de cette orientation est souvent considérable.

### ANALYSE QUANTITATIVE DE PRODUITS SIMPLES.

La spectrophotométrie infrarouge permettant souvent une différenciation remarquable entre deux corps même très voisins, paraît à priori très utilisable pour un dosage quantitatif. Il peut arriver que la loi de Beer soit suivie convenablement pour une certaine bande alors que pour d'autres bandes, elle ne le soit pas. S'il est désirable que pour une bande d'absorption la loi de Beer soit suivie, ce

n'est pas indispensable. On n'applique en effet pas souvent l'expression  $A = \log \frac{J_0}{J}$  = c.c. b. On procède presque toujours à un dosage à partir des courbes d'étalonnage établies au préalable.

On choisit le solvant selon la solubilité du corps pur et en tenant compte de la transparence du solvant. Les excipients utilisés dans des dragées et des comprimés sont en général insolubles dans les solvants organiques usuels et n'apportent que rarement des perturbations. Le spectre une fois établi et une ou plusieurs bandes suffisamment intenses étant convenablement choisies dans une région de bonne transparence du solvant, on procède à l'établissement des courbes d'étalonnage.

### Courbes d'étalonnage.

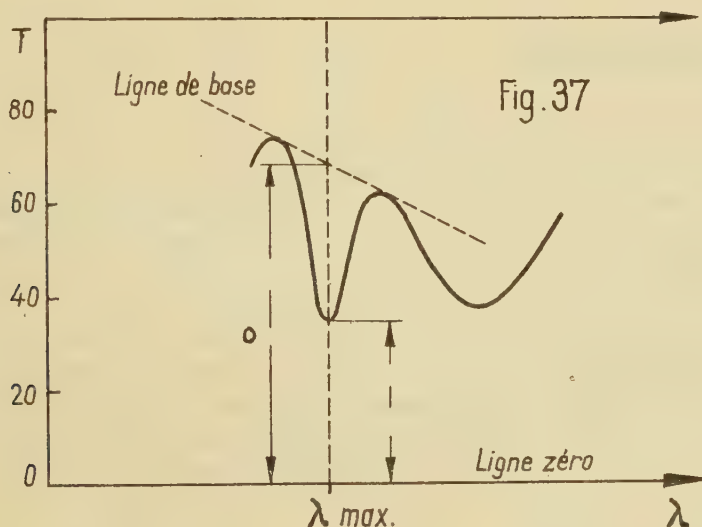
On prépare des solutions de concentrations connues, en grammes pour 100 cm<sup>3</sup>, en progression géométrique de raison 1/2, de la substance pure à doser et on porte sur un graphique la ou les transmissions correspondant à une ou plusieurs bandes en fonction du logarithme de la concentration. On obtient une courbe en S dont la partie voisine du point d'inflexion, rectiligne, correspond à un minimum de l'erreur relative.

### Dosage proprement dit.

On traite une masse connue de comprimés ou dragées pulvérisés, par le solvant choisi. On amène par dilution à la concentration convenable et on enregistre le spectre. L'allure générale de ce dernier permet de vérifier qu'aucune substance perturbatrice n'a été dissoute. Les valeurs des transmissions aux divers maxima choisis conduisent, grâce aux courbes d'étalonnage, à la concentration recherchée.

Lorsque le composé à doser est sous forme de sel, on peut souvent extraire à l'alcool et passer la solution sur alumine activée. La base libérée est ensuite dissoute dans le solvant choisi après élimination de l'alcool par évaporation et séchage à 50°.

Les transmissions peuvent être déduites de différentes façons du spectre établi. Si on a choisi une bande faible tout près d'une bande forte provenant du solvant ou d'un autre corps présent dans le mélange, on peut employer la méthode dite celle de la "ligne de base".



On trace alors une ligne reliant les deux niveaux d'intensité au pied de la bande. La densité optique  $A$  est égale

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

$I_0$  est la distance mesurée sur le spectrogramme en millimètres de la ligne de base à la ligne zéro, mesurée pour la longueur d'onde du maximum d'absorption de la bande.

$I$  est la distance entre la ligne zéro et le point d'absorption maximum de la bande.

Nous établissons toujours, en vitesse lente, la ligne zéro et la ligne de 100 % de transmission. Nous enregistrons également en vitesse lente dans la région spectrale utile et avec la même cuve, d'une part la courbe d'absorption du solvant et d'autre part celle de la solution à doser.

Sur le spectrogramme on trouve les transmissions pour le solvant et pour les solutions aux longueurs d'onde choisies. Les valeurs trouvées sont corrigées du décalage de la ligne zéro de transmission par rapport au zéro de la feuille, et ensuite recalculées, en attribuant au solvant pur la transmission 100 %.

Nous avons vérifié les longueurs d'onde en prenant le spectre connu d'un film de polystyrène. L'appareil utilisé était un Baird à double faisceau permettant de couvrir l'intervalle  $2\mu$  à  $16\mu$ . La cuve en sel gemme avait une épaisseur de  $3/10$  mm.

#### DOSAGE DE DEUX CORPS EN MELANGE

Après avoir établi les spectres des deux corps sur la même feuille en solutions équiconcentrées et dans le même solvant, on choisit deux ou plusieurs bandes suffisamment intenses dans une région transparente du solvant. Les conditions idéales seraient d'avoir deux bandes, dont l'une correspondrait à un maximum d'absorption pour l'un des corps et pour l'autre une absorption très faible, tandis que l'autre bande présenterait les propriétés inverses. On trace ensuite les courbes d'étalonnage des deux substances aux longueurs d'onde choisies. On établit enfin le spectre du mélange dans la même région. Le minimum pratique de l'erreur relative correspond à une transmission comprise entre 70 % et 20 %. Nous donnons plus loin des exemples détaillés de tels dosages.

# CALCUL PAR ITERATION DE LA CONCENTRATION DE CHACUN DES CONSTITUANTS D'UN MELANGE DE DEUX CORPS.

Avant d'exposer la méthode, notons que notre appareil indique la valeur 100 lorsque  $\frac{I}{I_0}$  est égale à l'unité. Il en résulte que les transmissions  $T$  que nous lisons ont pour valeur  $\frac{I}{I_0} \times 100$ .

On en déduit la densité optique ou absorption  $D$ :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{T}$$

Ceci dit prenons un mélange de deux substances A et B.

A possède un maximum d'absorption c'est-à-dire un minimum de transmission à la longueur d'onde  $\lambda_A$ .

Soit  $T_A^{\lambda_A}$  cette transmission.

B possède un minimum de transmission  $T_B^{\lambda_B}$  à  $\lambda_B$

De plus A a une forte transmission  $T_A^{\lambda_B}$  à  $\lambda_B$  et B une forte transmission  $T_B^{\lambda_A}$  à  $\lambda_A$ . Notons qu'une forte transmission correspond à une faible absorption.

On établit les courbes d'étalonnage de A pur à  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$  ainsi que celles de B pur à  $\lambda_B$  et  $\lambda_A$  comme on l'a vu précédemment.

Ceci fait on enregistre le spectre du mélange et on détermine les transmissions du mélange à  $\lambda_A$  et  $\lambda_B$  soit  $T_{A+B}^{\lambda_A}$  et  $T_{A+B}^{\lambda_B}$

En première approximation on peut prendre pour transmission de A à  $\lambda_A$  la valeur  $T_{A+B}^{\lambda_A}$  obtenue pour le mélange. La courbe d'étalonnage de A à  $\lambda_A$  donne une première valeur  $A_0$  de la concentration de A.

On obtient de même à  $\lambda_B$  une première approximation  $B_0$  de la concentration de B.

On va maintenant tenir compte de  $A_0$  pour calculer une deuxième approximation de B que l'on détermine à la longueur d'onde  $\lambda_B$ .

Les densités optiques étant additives on a :

$$D_{A+B}^{\lambda_B} = D_A^{\lambda_B} + D_B^{\lambda_B} \quad \text{qui peut s'écrire}$$

$$\log \frac{100}{T_{A+B}^{\lambda_B}} = \log \frac{100}{T_A^{\lambda_B}} + \log \frac{100}{T_B^{\lambda_B}}$$

$$T_B^{\lambda_B} = \frac{T_{A+B}^{\lambda_B}}{T_A^{\lambda_B}} \cdot 100$$

Ayant ainsi la transmission de B à son maximum d'absorption  $\lambda_B$  on en déduit la concentration correspondante  $B_1$  par la courbe d'étalonnage de B à  $\lambda_B$ .

Nous allons maintenant tenir compte de la valeur  $B_1$  pour calculer une deuxième approximation de A à  $\lambda_A$ . A la concentration  $B_1$  correspond la transmission  $T_B^{\lambda_A}$ . On calcule  $T_A^{\lambda_A}$  par la relation

$$T_A^{\lambda_A} = \frac{T_{A+B}^{\lambda_A}}{T_B^{\lambda_A}}$$

qui donne grâce à la courbe d'étalonnage de A à  $\lambda_A$  une nouvelle valeur  $A_1$  de la concentration de A.

On poursuit le calcul s'il y a lieu jusqu'à ce qu'on obtienne des valeurs pratiquement identiques.

Exemple : Dosage d'un mélange de Phénergan base (0,632%) et de phénothiazine (0,625 %).

On observe une bande importante à  $8,41\mu$  pour le Phénergan (A) et une bande intense à  $7,67\mu$  pour la phénothiazine (B).

On note les valeurs suivantes :

$$T_{A+B}^{7,67\mu} = 44,9 \quad \text{et} \quad T_{A+B}^{8,41\mu} = 82,9$$

1ère approximation de A. - A l'aide de l'étalonnage de A à  $8,41 \mu$ , on trouve pour une transmission de 82,9 une première valeur égale à 0,620 % de Phénergan base.

1ère approximation de B. - On trouve, à partir de l'étalonnage de B à  $7,67 \mu$  une valeur de 0,660 % de phénothiazine en admettant une transmission de 44,9.

2ème approximation de A. - Une concentration de phénothiazine de 0,660 % possède d'après la courbe d'étalonnage de B à  $8,41 \mu$  une transmission de 99,4. Par suite la transmission corrigée du Phénergan a la valeur

$$\frac{82,9}{99,4} \times 100 \text{ soit } 83,4$$

Cette valeur conduit sur la courbe d'étalonnage de A à  $8,41 \mu$  à la concentration 0,610 % en deuxième approximation.

2ème approximation de B. - Une concentration de 0,610 % de Phénergan possède une transmission de 94,8 à  $7,67 \mu$  déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de A à  $7,67 \mu$ .

La transmission corrigée de B est donc

$$\frac{44,9}{94,8} \times 100 = 47,4$$

Cette valeur portée sur la courbe d'étalonnage de B à  $7,67 \mu$  donne 0,612 % de phénothiazine.

Une nouvelle itération conduit à 0,610 % de Phénergan base et 0,612 % de phénothiazine montrant que l'on arrive promptement à un résultat correct.

---

# RESULTATS OBTENUS

## DOSAGE DU DISULFIRAME.

Le disulfirame ou disulfure de tétraéthyl thiurame  $(C_2H_5)_2N-C-S-S-C-N(C_2H_5)_2$

a été dosé en solution dans le sulfure de carbone, en utilisant la zone spectrale s'étendant de  $7,4\mu$  à  $10,5\mu$ , particulièrement riche en bandes d'absorption. Les courbes d'étalonnage ont été tracées pour 4 maximums respectivement à

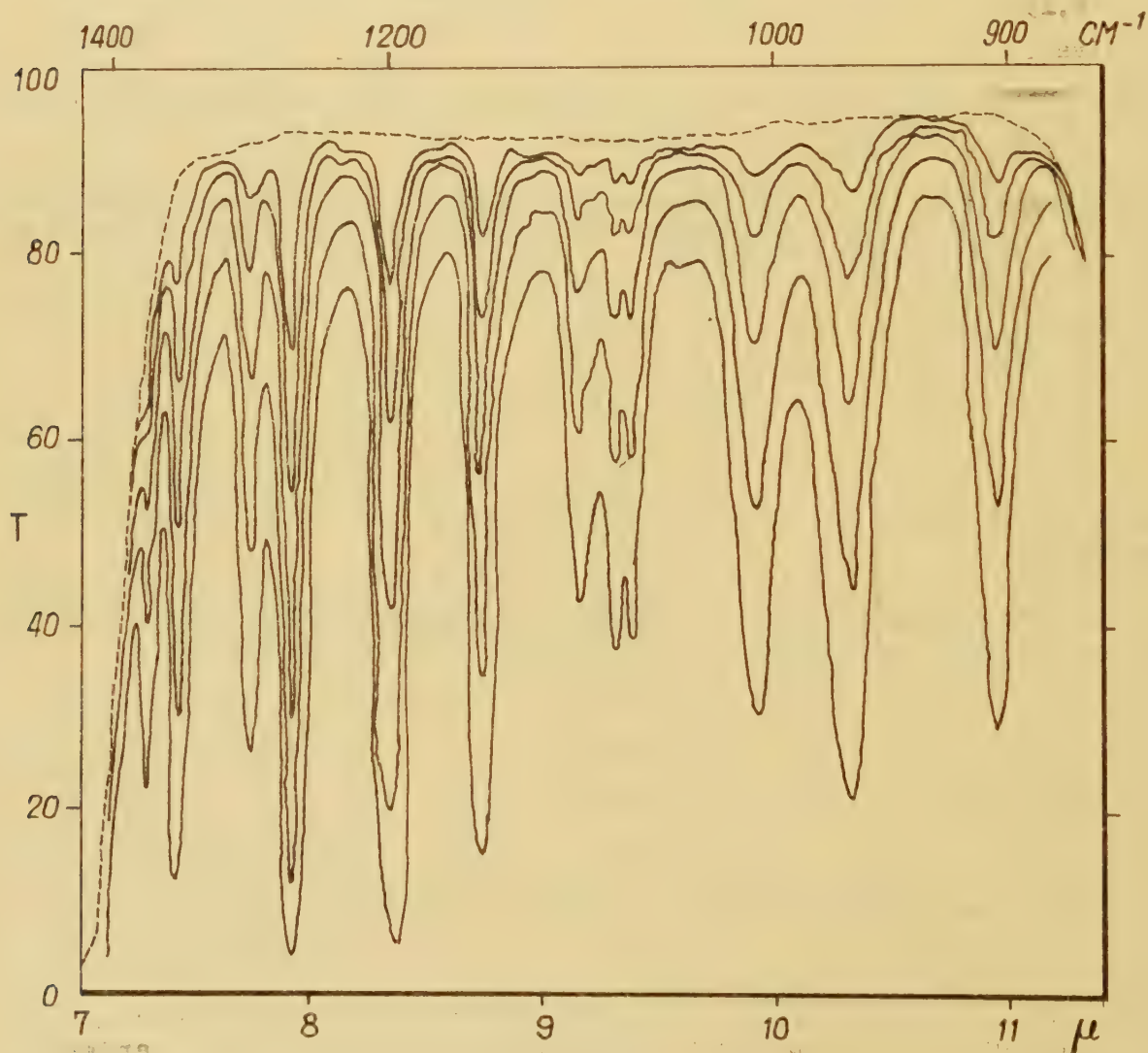


Fig.38

Disulfirame en solution dans  $CS_2$  ( $e = 3/10^e mm$ ) entre  $7\mu$  et  $11,2\mu$ . Concentration à 3,171 % puis dilution suivant une progression géométrique de raison  $1/2$ .

----- Solvant pur ( $CS_2$ ). Vitesse lente.

7,405 - 8,317 - 9,919 - 10,306  $\mu$  en partant d'une solution à 3,171 % diluée suivant une progression géométrique de raison 1/2.

| Concentration % | Transmission |            |            |             |
|-----------------|--------------|------------|------------|-------------|
|                 | 7,41 $\mu$   | 8,32 $\mu$ | 9,92 $\mu$ | 10,31 $\mu$ |
| 3,171           | 12,8         | 5,5        | 31,8       | 21,8        |
| 1,586           | 33,4         | 19,6       | 55,3       | 45,4        |
| 0,793           | 56,7         | 43,1       | 74,8       | 67,2        |
| 0,396           | 74,9         | 65,3       | 87,4       | 80,7        |
| 0,198           | 86,8         | 81,0       | 94,1       | 91,5        |
| Solvant pur     | 100          | 100        | 100        | 100         |

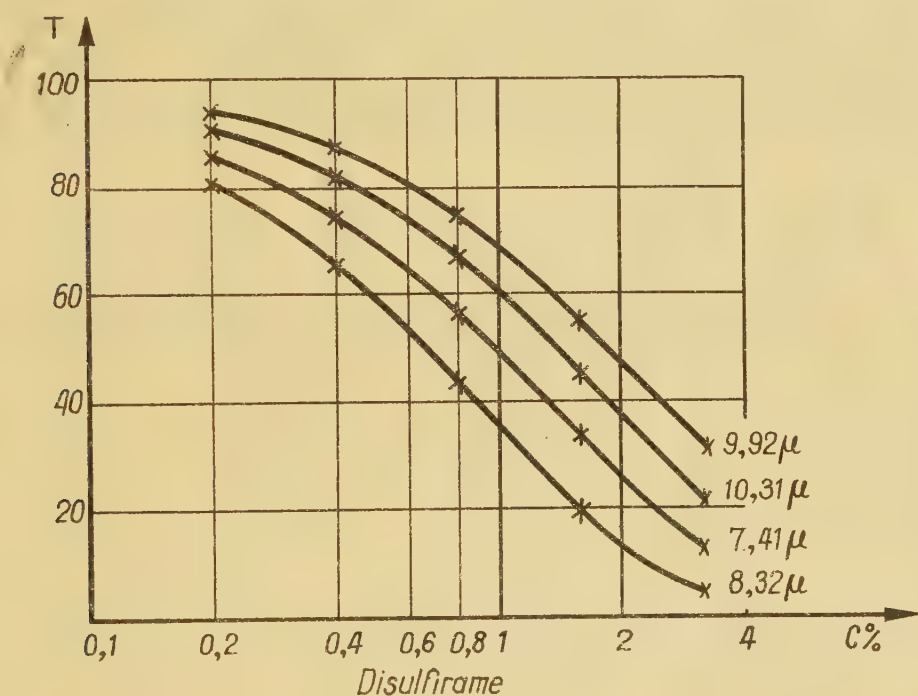


Fig. 39

Courbes d'étalonnage. Disulfirame dans  $CS_2$  ( $e = 3/10$  mm)

Afin de vérifier la méthode on a effectué un dosage sur une prise d'essai de 0,3260 g de disulfirame pur dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone. On trouve pour les différents maximums utilisés les valeurs d'absorption suivantes et les pourcentages correspondants.

|                  | 7,41 $\mu$ | 8,32 $\mu$ | 9,92 $\mu$ | 10,31 $\mu$ |
|------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Transmission     | 33,4       | 20,1       | 54,7       | 44,9        |
| Concentration    | 1,63       | 1,59       | 1,64       | 1,62        |
| Moyenne : 1,62 ‰ |            |            |            |             |

On retrouve après dosage spectrophotométrique

$$\frac{1,62}{5} \times \frac{100}{0,326} = 99,4 \text{ ‰}.$$

Pour doser le disulfirame dans des comprimés devant contenir chacun 0,50 g de produit actif, nous avons pulvérisé 10 comprimés de poids moyen 0,7013 g puis traité deux prises d'essai, l'une de 0,6931 g, l'autre de 0,7067 g par 40 cm<sup>3</sup> environ de sulfure de carbone en plusieurs fois. La solution filtrée est ensuite amenée à 50 cm<sup>3</sup> dans une fiole jaugée. La lecture des transmissions conduit aux résultats réunis sur le tableau suivant.

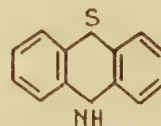
| $\lambda$   | 1 <sup>er</sup> essai 0,6931 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 0,7067 g |               |
|-------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|             | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
| 7,41 $\mu$  | 48,0                           | 1,01          | 47,7                           | 1,02          |
| 8,32 $\mu$  | 35,0                           | 1,00          | 34,9                           | 1,00          |
| 9,92 $\mu$  | 68,9                           | 1,00          | 68,3                           | 1,02          |
| 10,31 $\mu$ | 61,2                           | 0,97          | 60,0                           | 1,00          |
|             |                                | Moyenne 0,993 |                                | Moyenne 1,01  |

Le premier essai conduit à 0,502 g par comprimé, le deuxième à 0,501 g.

Il convient de remarquer dans cet exemple la concordance des résultats pour tous les maximums d'absorption, l'écart maximum étant égal à 2 ‰.

#### DOSAGE DE LA PHENOTHIAZINE.

Pour la phénothiazine ou dibenzo-p-thiazine



la technique u-

tilisée est absolument identique à celle décrite pour le disulfirame. L'étalonnage est effectué pour deux maximums d'absorption situés à 7,67  $\mu$  et 7,97  $\mu$ , à

partir d'une solution dans le sulfure de carbone à 2,731 %. Les valeurs sont données dans le tableau suivant et sur la figure 40.

| Concentration<br>% | Transmission |            |
|--------------------|--------------|------------|
|                    | 7,67 $\mu$   | 7,97 $\mu$ |
| 2,731              | 6,0          | 37,5       |
| 1,365              | 20,7         | 59,8       |
| 0,683              | 43,6         | 76,0       |
| 0,341              | 66,4         | 89,1       |
| 0,171              | 81,5         | 96,5       |
| 0,085              | 90,8         | 99,0       |
| Solvant pur        | 100          | 100        |

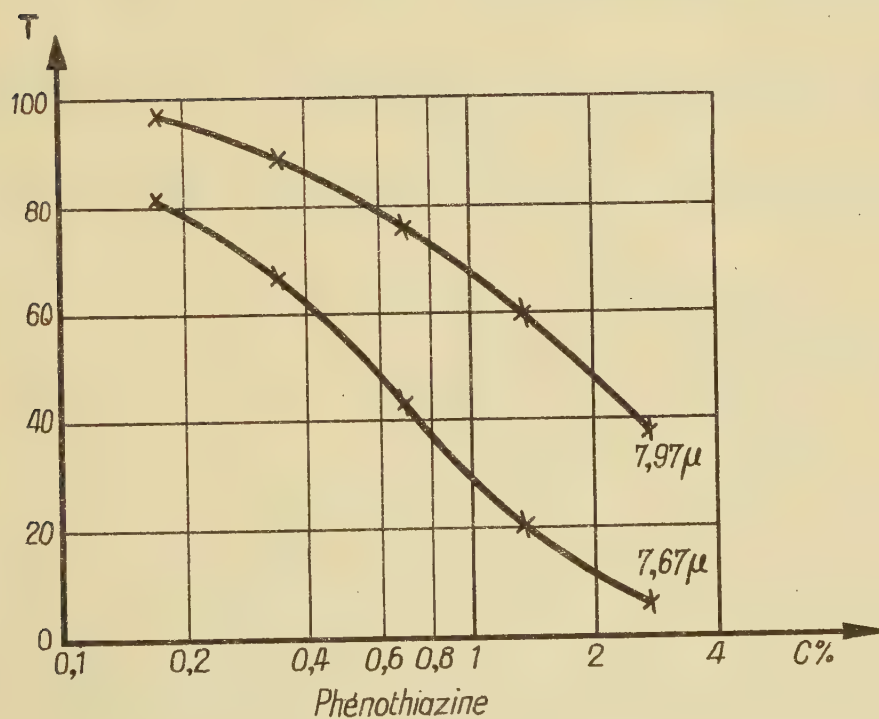


Fig. 40

Courbes d'étalonnage. Phénothiazine dans  $CS_2$  ( $e = 3/10$  mm).

Pour le dosage sur des comprimés devant contenir approximativement 0,50 g de phénothiazine, nous avons pulvérisé 5 comprimés de poids moyen 0,6955 g et opéré sur deux prises d'essai de 0,7079 g et de 0,7961 g.

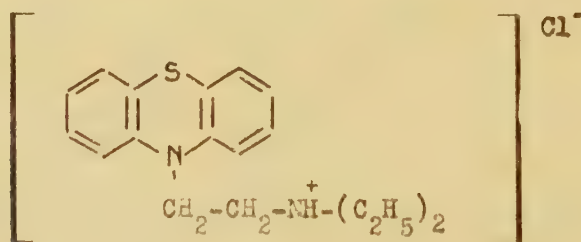
| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 0,7079 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 0,7961 g |               |
|------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
| 7,67 $\mu$ | 31,0                           | 0,980         | 28,3                           | 1,07          |
| 7,97 $\mu$ | 67,3                           | 0,980         | 65,5                           | 1,06          |
|            |                                | Moyenne 0,980 |                                | Moyenne 1,065 |

La quantité de phénothiazine trouvée pour un comprimé est, d'après le premier essai de 0,481 g et de 0,465 g d'après le deuxième essai.

Le dosage par spectrophotométrie infrarouge donne ici 0,47 g  $\pm$  0,01 par comprimé soit une erreur relative de l'ordre de 2 %.

#### DOSAGE DE LA DIETHYLAMINO-2' ETHYL-N DIHÉNZO-p-THIAZINE (DIETHAZINE).

Pour doser dans des dragées le chlorhydrate de diéthazine, il convient d'



étudier le spectre infrarouge de la base. Les courbes d'étalonnage sont tracées à partir de la base isolée par dissolution dans l'eau du chlorhydrate pur, addition d'ammoniaque diluée et extraction à l'éther. Après évaporation de la solution étherée, la base est desséchée à l'étuve à 50° jusqu'à poids constant. On la dissout dans le sulfure de carbone à raison de 4,678 g dans 100 cm<sup>3</sup>. La transmission des solutions est déterminée pour deux maximums d'absorption situés à 7,77 et 8,00  $\mu$ . Le tableau suivant et la fig. 41 montrent les résultats.

| Concentration<br>% | Transmission |            |
|--------------------|--------------|------------|
|                    | 7,77 $\mu$   | 8,00 $\mu$ |
| 4,678              | 21,6         | 18,9       |
| 2,339              | 47,7         | 43,7       |
| 1,170              | 68,0         | 64,3       |
| 0,585              | 81,7         | 79,5       |
| 0,292              | 92,8         | 91,2       |
| 0,146              | 97,2         | 96,6       |
| Solvant pur        | 100          | 100        |

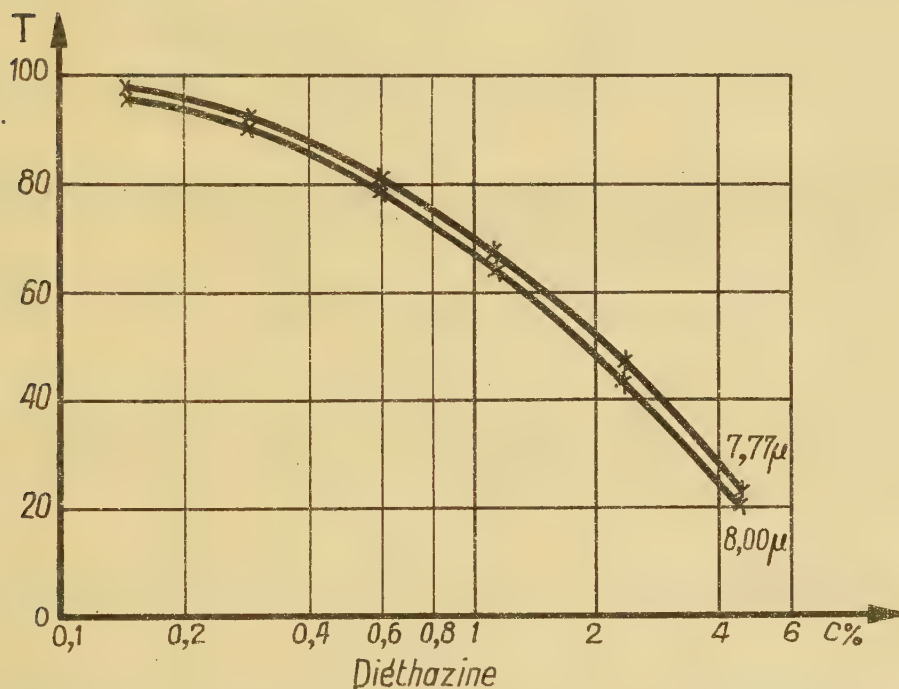


Fig. 41

Courbes d'étalonnage. Diéthazine base dans  $CS_2$ . ( $e = 3/10$  mm).

Après pulvérisation de dix dragées de poids moyen 0,4623 g deux prises d'essai, respectivement de 0,5273 g et de 1,0152 g sont dissoutes dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°. Les solutions troubles sont ensuite versées, pour libérer la base, sur des colonnes d'alumine Brockmann d'un diamètre de 8 mm contenant de 10 à 15 g d'alumine. On procède à un lavage de la colonne avec de l'alcool à 96° de manière à obtenir 50 cm<sup>3</sup> environ de solution limpide. Les solutions sont éva-

porées au bain-marie bouillant. Le résidu est séché à l'étuve à 50° jusqu'à poids constant. Par dissolution dans 20 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, on obtient une solution convenable de base pour la titration.

| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 0,5273 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 1,0152 g |               |
|------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
| 7,77 $\mu$ | 66,6                           | 1,21          | 50,3                           | 2,19          |
| 8,00 $\mu$ | 63,4                           | 1,20          | 46,0                           | 2,20          |
|            |                                | Moyenne 1,205 |                                | Moyenne 2,195 |

La quantité de chlorhydrate de diéthazine par dragée est ensuite calculée en tenant compte du rapport  $\frac{334,9}{298,4}$  de la masse moléculaire du chlorhydrate à celle de la base. Le premier essai conduit à 0,237 g par dragée, le deuxième à 0,224 g.

Afin de vérifier si le passage sur colonne d'alumine ne provoque pas une certaine perte du produit, une opération analogue est effectuée sur une prise d'essai de 0,2797 g de chlorhydrate de diéthazine pur.

On retrouve après dosage spectrophotométrique 0,276 g, soit 98,6 % du produit.

Nous prenons donc comme résultat pour les dragées étudiées 0,23 g  $\pm$  0,012 g de chlorhydrate de diéthazine par dragée. En théorie, elles devaient en contenir 0,25 g.

#### DOSAGE DE LA DIMETHYLAMINO-2' METHYL-2' ETHYL-N DIBENZO-p-THIAZINE (PROMETHAZINE)

La méthode précédente a été également utilisée pour le dosage du chlorhydrate de prométhazine (Phénergan), en se servant des maximums d'absorption à 7,47  $\mu$ , 8,00  $\mu$  et 8,41  $\mu$ . Le tableau d'étalonnage est donné ci-après. La fig. 42 donne les courbes d'étalonnage.

| Concentration<br>% | Transmission |            |            |
|--------------------|--------------|------------|------------|
|                    | 7,47 $\mu$   | 8,00 $\mu$ | 8,41 $\mu$ |
| 3,303              | 33,6         | 23,8       | 37,4       |
| 1,652              | 58,8         | 46,6       | 59,1       |
| 0,826              | 76,6         | 70,0       | 78,7       |
| 0,413              | 86,8         | 83,0       | 88,8       |
| 0,207              | 93,2         | 90,9       | 94,5       |
| solvant pur        | 100          | 100        | 100        |

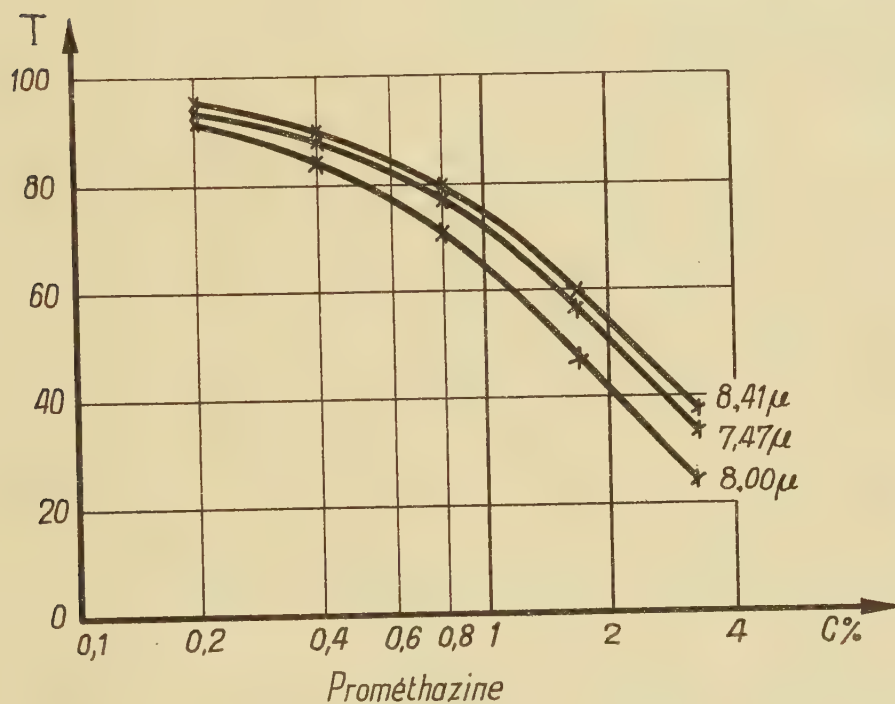


Fig. 42

*Courbes d'étalonnage : Prométhazine base dans CS<sub>2</sub> (e = 3/10 mm)*

On vérifie la méthode en opérant sur une prise d'essai de 0,2244 g de chlorhydrate de prométhazine pur puis dilution finale dans 20 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone.

On obtient les résultats suivants :

|               |                    |            |            |
|---------------|--------------------|------------|------------|
|               | 7,47 $\mu$         | 8,00 $\mu$ | 8,41 $\mu$ |
| Transmission  | 73,0               | 65,1       | 73,6       |
| Concentration | 0,970              | 0,960      | 0,980      |
|               | Moyenne : 0,970 %. |            |            |

En tenant compte du rapport  $\frac{320,81}{284,4}$  de la masse moléculaire du chlorhydrate à celle de la base, on retrouve 97,5 % du sel mis en jeu.

Les dosages sont effectués sur deux prises d'essai de 0,6095 g et 0,6711 obtenues à partir de dix dragées pulvérisées. Chaque dragée a un poids moyen de 0,1339 g. La dilution finale se fait dans 10 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone.

| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 0,6095 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 0,6711 |               |
|------------|--------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                 | Concentration |
| 7,47 $\mu$ | 68,9                           | 1,10          | 65,4                         | 1,25          |
| 8,00 $\mu$ | 60,2                           | 1,08          | 56,3                         | 1,25          |
| 8,41 $\mu$ | 71,2                           | 1,12          | 67,9                         | 1,25          |
|            |                                | Moyenne 1,10  |                              | Moyenne 1,25  |

Ces résultats conduisent à une quantité de chlorhydrate de prométhazine par dragée de 0,0273 g pour le premier essai et de 0,0281 g pour le deuxième.

On trouve ainsi de 27 à 28 mg de chlorhydrate de prométhazine par dragée. Celles-ci devaient en contenir 25 mg.

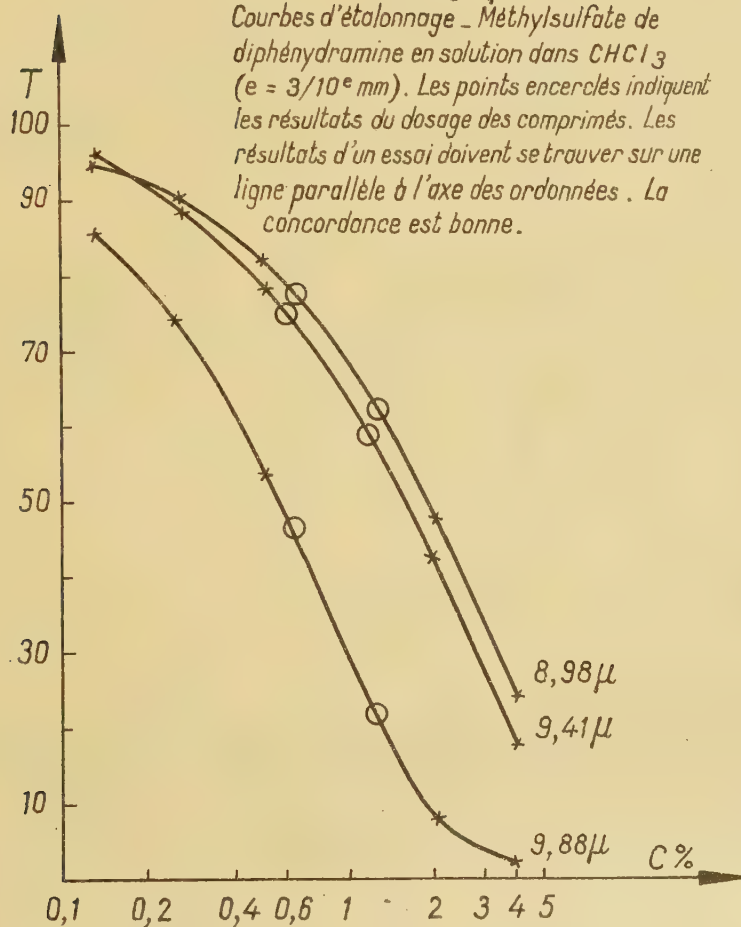
#### DOSAGE DU METHYLSULFATE DE DIPHENYDRAMINE.

Le méthylsulfate de l'éther oxyde du benzhydrol et du diméthylamino éthanol est soluble dans le chloroforme. Les courbes d'étalonnage sont tracées pour trois maximums. respectivement à 8,98  $\mu$ , 9,41  $\mu$  et 9,88  $\mu$ , en partant d'une solution à 4,0 %, diluée suivant une progression géométrique de raison 1/2. L'étalonnage est donné dans le tableau suivant et la fig. 43.

| Concentration<br>% | Transmission |            |            |
|--------------------|--------------|------------|------------|
|                    | 8,98 $\mu$   | 9,41 $\mu$ | 9,88 $\mu$ |
| 4,000              | 23,7         | 19,7       | 2,83       |
| 2,000              | 47,4         | 43,2       | 9,59       |
| 1,000              | 68,8         | 65,1       | 30,3       |
| 0,500              | 82,9         | 80,0       | 54,1       |
| 0,250              | 90,6         | 89,3       | 74,7       |
| 0,125              | 95,2         | 95,6       | 87,1       |
| Solvant pur        | 100          | 100        | 100        |

Fig. 43

*Courbes d'étalonnage - Méthylsulfate de diphényldramine en solution dans  $\text{CHCl}_3$  ( $e = 3/10^6$  mm). Les points encadrés indiquent les résultats du dosage des comprimés. Les résultats d'un essai doivent se trouver sur une ligne parallèle à l'axe des ordonnées. La concordance est bonne.*



Les dosages sont effectués sur deux prises d'essai de 1,0049 g et 1,9476 g obtenues à partir de 20 comprimés pulvérisés, d'un poids moyen de 0,2060 g. Après dissolution dans environ 15 cm<sup>3</sup> de chloroforme, on filtre et dilue à 20 cm<sup>3</sup>. Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit.

| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 1,0049 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 1,9476 g |               |
|------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
| 8,98 $\mu$ | 78,1                           | 0,640         | 63,0                           | 1,25          |
| 9,41 $\mu$ | 76,7                           | 0,618         | 60,1                           | 1,23          |
| 9,88 $\mu$ | 46,5                           | 0,622         | 22,6                           | 1,27          |
|            |                                | Moyenne 0,627 |                                | Moyenne 1,25  |

On trouve pour le premier 25,7 mg et pour le second 26,4 mg de méthylsulfate de diphényldramine par comprimé. Les écarts sont faibles.

On obtient des résultats analogues avec d'autres comprimés de même sorte mais à teneur plus élevée. Les dosages ont été effectués sur deux prises d'essai de 0,8098 g et 0,8286 g obtenues à partir de 20 comprimés pulvérisés. Chaque comprimé a un poids moyen de 0,2113 g. La dilution finale se fait dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme pur.

| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 0,8098 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 0,8286 g |               |
|------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
| 8,98 $\mu$ | 74,6                           | 0,771         | 74,5                           | 0,775         |
| 9,41 $\mu$ | 71,3                           | 0,776         | 71,3                           | 0,776         |
| 9,88 $\mu$ | 39,6                           | 0,755         | 39,3                           | 0,765         |
|            |                                | Moyenne 0,767 |                                | Moyenne 0,772 |

Ces résultats conduisent à 0,040 g pour le premier essai et à 0,0393 g pour le deuxième essai par comprimé de poids moyen. On trouve donc de 40 mg à 39,3 mg de méthylsulfate de diphényldramine.

ETUDE D'UN MELANGE DE PAPAVERINE ET DE DIHYDRONE.

La détermination quantitative de ces deux bases est effectuée à partir de courbes d'étalonnage établies pour des bandes d'absorption convenablement choisies. Par suite de l'insolubilité relative de la papavérine dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, nous avons pris comme solvant le chloroforme, malgré son opacité dans certaines régions du spectre entre 2 et 16  $\mu$ . Une première comparaison qualitative des spectres de la papavérine (base) et de la dihydrone (base) (dihydro hydroxycodéine) en solution à 4 % dans le chloroforme nous a montré que les bandes à 5,79  $\mu$  et 10,31  $\mu$  devaient à priori être utilisables pour la dihydrone tandis que pour la papavérine deux bandes à 6,25 et 6,34  $\mu$  paraissaient convenables (fig. 44). Après quelques essais préliminaires,

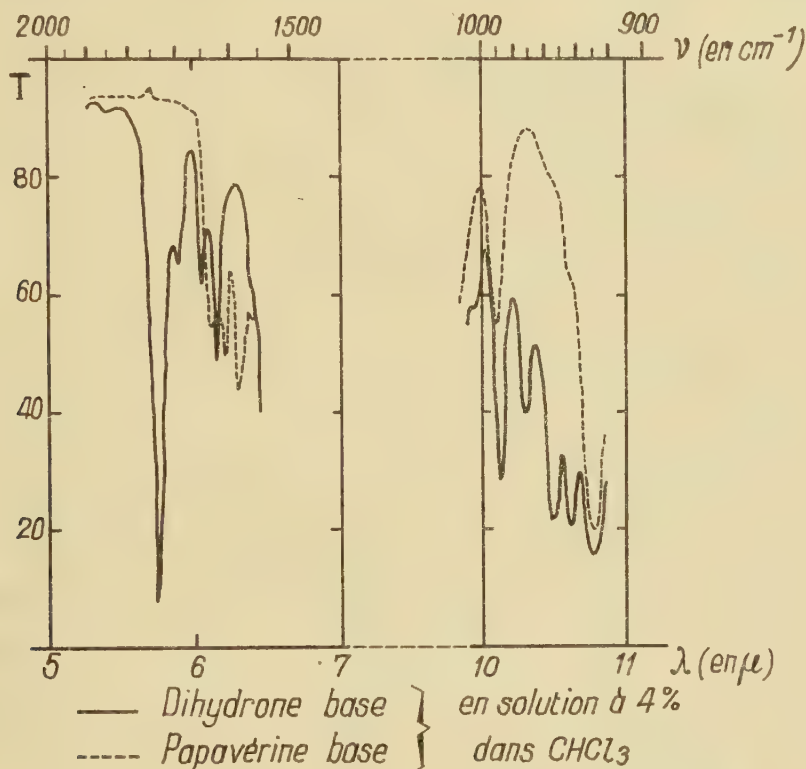


Fig. 44

res, nous avons dû éliminer les bandes à 6,34  $\mu$  et 10,31  $\mu$  qui donnent des résultats moins précis que le couple à 5,79 et 6,25  $\mu$ . Pour la bande à 6,34  $\mu$  cette imprécision est due à la proximité immédiate d'une forte bande d'absorption du chloroforme, ce qui rend plus aléatoire la mesure exacte de la transmission. Quant à la bande à 10,31  $\mu$  de la dihydrone, elle conduit à une extinction trop faible pour être utilisable dans les mélanges étudiés.

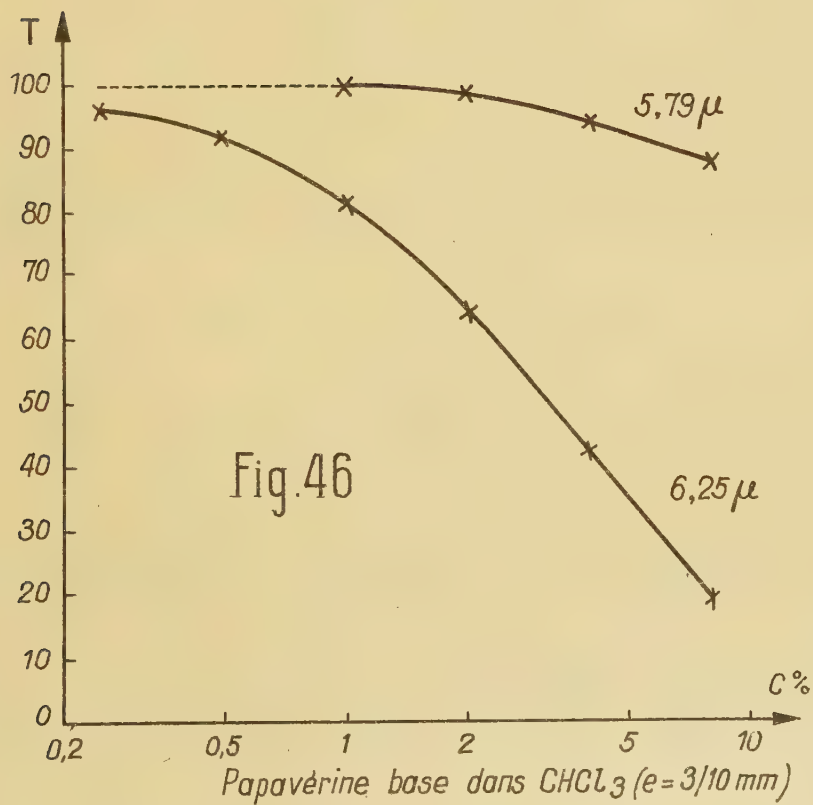
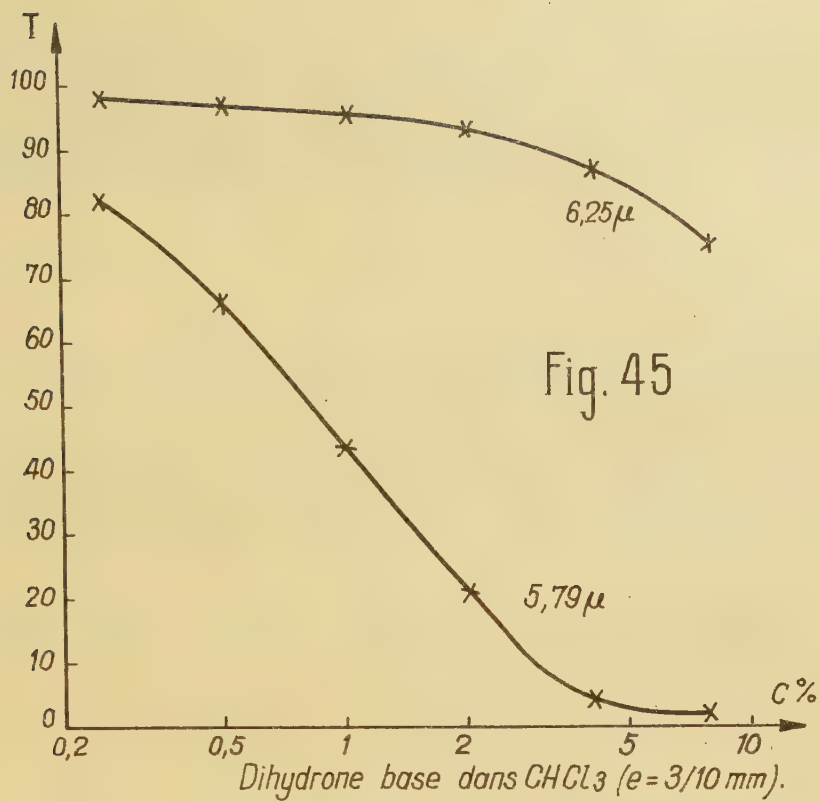
Avec une cuve d'épaisseur  $e$  de  $3/10^6$  de mm les valeurs des transmissions en fonction de la concentration (en g pour 100 cm<sup>3</sup> de solution) sont données par les tableaux ci-après d'où l'on déduit les courbes d'étalonnage. (Fig 45 et 46)

DIHYDRONE BASE P.F. = 220°C (Kofler).

| Concentration<br>% | Transmission |            |
|--------------------|--------------|------------|
|                    | 5,79 $\mu$   | 6,25 $\mu$ |
| 8,00               | 1,9          | 75,9       |
| 4,00               | 4,4          | 86,7       |
| 2,00               | 20,2         | 93,4       |
| 1,00               | 44,5         | 95,2       |
| 0,50               | 66,7         | 97,0       |
| 0,25               | 82,5         | 98,2       |
| Solvent pur        | 100          | 100        |

PAPAVERINE BASE P.F. = 148°C (Kofler).

| Concentration<br>% | Transmission |            |
|--------------------|--------------|------------|
|                    | 5,79 $\mu$   | 6,25 $\mu$ |
| 8,00               | 88,3         | 19,7       |
| 4,00               | 94,4         | 43,0       |
| 2,00               | 99,4         | 64,5       |
| 1,00               | 100          | 81,7       |
| 0,50               | 100          | 92,0       |
| 0,25               | 100          | 96,0       |
| Solvent pur        | 100          | 100        |



Pour doser papavérine et dihydrone dans un milieu complexe, il conviendra d'extraire ces composés simultanément et de les dissoudre dans le chloroforme. Les titres seront déduits de l'absorption de cette solution chloroformique. On tiendra compte, pour chacune des deux longueurs d'onde choisie, de l'absorption du composé le plus transparent en procédant par itération.

### Essai sur un mélange synthétique.

Afin d'éprouver la méthode projetée nous avons tout d'abord dosé les deux substances en question dans une solution aqueuse obtenue par dissolution de 0,6556 g de chlorhydrate de papavérine et de 0,2226 g de dihydrone base dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique. L'extraction des bases a été effectuée en plusieurs fois par 50 cm<sup>3</sup> environ de chloroforme après alcalinisation de la solution par une quantité suffisante d'ammoniaque dilué.

Après évaporation complète du solvant à l'étuve à 50°, les bases extraites sont dissoutes très exactement dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme pur.

Cette solution donne les transmissions suivantes :

| $\lambda$ | 5,79 $\mu$ | 6,25 $\mu$ |
|-----------|------------|------------|
| T         | 38,6       | 50,8       |

Le calcul par itération est ensuite conduit comme l'indique le tableau suivant :

|                             | Papavérine (bande à 6,25 $\mu$ ) |       |        | Dihydrone (bande à 5,79 $\mu$ ) |       |        |
|-----------------------------|----------------------------------|-------|--------|---------------------------------|-------|--------|
|                             | $T_1$                            | $C_1$ | $T_1'$ | $T_2$                           | $C_2$ | $T_2'$ |
| Lecture directe             | 50,8                             | 3,18  | 95,5   | 38,6                            | 1,18  | 96,5   |
| 1 <sup>ère</sup> correction | $\frac{50,8}{0,955} = 53,2$      | 2,95  | 95,5   | $\frac{38,6}{0,965} = 40,0$     | 1,146 | 97,0   |
| 2 <sup>me</sup> correction  | $\frac{50,8}{0,955} = 53,2$      | 2,95  | 95,5   | $\frac{38,6}{0,970} = 39,8$     | 1,146 | 97,0   |

( $T_1'$  et  $T_2'$  représentent respectivement les transmissions de la dihydrone à 6,25  $\mu$  et de la papavérine à 5,79  $\mu$  d'après les résultats de la bande principale d'absorption).

Les concentrations obtenues correspondent à 0,653 g de chlorhydrate de papavérine et à 0,229 g de dihydrone au lieu de 0,6556 g et 0,2226 g.

Dans cet exemple l'erreur relative commise est donc de l'ordre de 1 % pour la papavérine et de 3 % pour la dihydrone.

#### Dosage dans des ampoules.

1°- La méthode a été appliquée à des ampoules devant contenir 7,5 mg de chlorhydrate de dihydrone et 25,0 mg de chlorhydrate de papavérine par centimètre cube de solution.

Sur une première prise d'essai de 3,70 cm<sup>3</sup>, préalablement diluée à 10 cm<sup>3</sup> environ, on extrait par le chloroforme dans des conditions opératoires analogues à celles de l'exemple précédent. Les bases obtenues sont finalement dissoutes dans 5 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On obtient les transmissions

|           |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $\lambda$ | 5,79 $\mu$ | 6,25 $\mu$ |
| T         | 66,7       | 66,7       |

Ces valeurs correspondent à 7,51 mg de chlorhydrate de dihydrone et à 26,34 mg de chlorhydrate de papavérine.

2°- Dans un deuxième essai, une prise de 4 cm<sup>3</sup> est additionnée de 20 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96° et traitée par passage sur une colonne d'alumine Brockmann (10 g d'alumine - diamètre de 8 mm) afin de libérer les bases. Après lavage de la colonne par de l'alcool à 96° en quantité suffisante, on recueille 50 cm<sup>3</sup> de filtrat. L'alcool est éliminé au bain-marie et le résidu séché à l'étuve à 50° puis dissous dans 50 cm<sup>3</sup> de chloroforme. On obtient les transmissions suivantes.

|           |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $\lambda$ | 5,79 $\mu$ | 6,25 $\mu$ |
| T         | 64,5       | 64,8       |

Après consultation des courbes d'étalonnage et calcul on trouve 7,40 mg de chlorhydrate de dihydrone et 26,30 mg de chlorhydrate de papavérine.

Ces résultats sont très concordants et voisins des nombres prévisibles.

Les résultats sont comparables soit par extraction, soit par déplacement par de l'alumine.

Dosage dans des suppositoires.

L'essai a été pratiqué sur 5 suppositoires de masse totale 8,9899 g, chaque suppositoire devant en principe contenir 15,0 mg de chlorhydrate de dihydron et 50,0 mg de chlorhydrate de papavérine. La masse est traitée à chaud (température juste suffisante pour obtenir la fusion) par 20 cm<sup>3</sup> d'eau légèrement chlorhydrique. Après refroidissement à 0°, la solution aqueuse est séparée et l'opération est recommencée encore deux fois pour effectuer une extraction aussi totale que possible des bases sous forme de chlorhydrate. Après lavage par 10 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole pour éliminer les matières grasses éventuellement entraînées, on alcalinise par de l'ammoniaque et les bases sont extraites par le chloroforme comme dans le cas des ampoules, de manière à obtenir une solution chloroformique finale de 5 cm<sup>3</sup>.

On mesure les transmissions

| $\lambda$ | 5,79 $\mu$ | 6,25 $\mu$ |
|-----------|------------|------------|
| T         | 40,0       | 38,0       |

Ces transmissions correspondent à une quantité totale de 59,14 mg de chlorhydrate de dihydron et de 243,7 mg de chlorhydrate de papavérine, soit par suppositoire 11,83 mg de chlorhydrate de dihydron et 48,7 mg de chlorhydrate de papavérine.

ETUDE DE L'ACIDE ALLYLISOPROPYLBARBITURIQUE ET DE L'AMIDOPYRINE DANS LEUR COMBINAISON MOLECULAIRE, "ALLONAL".

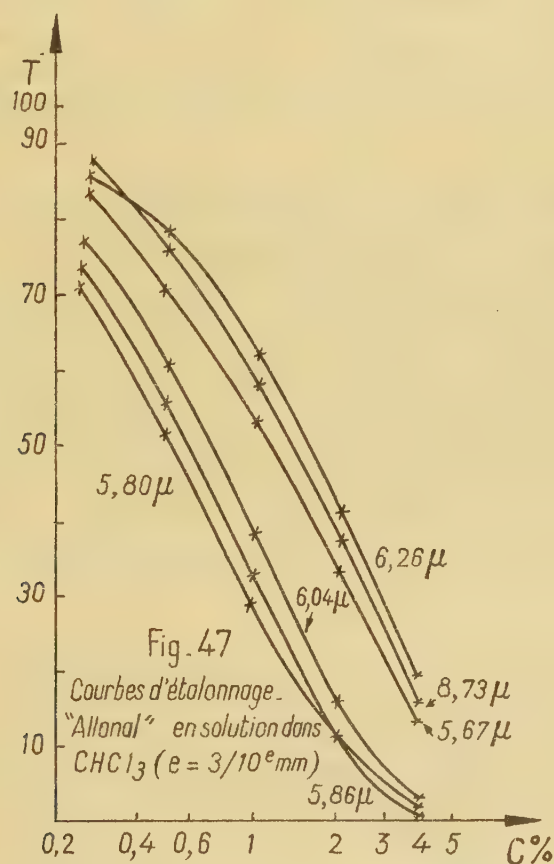
Ces deux substances forment une combinaison moléculaire devant contenir à priori 37,5 % d'acide allylisopropylbarbiturique (allopropylbarbital) et 62,5 % d'amidopyrine.

Dosage des comprimés d'Allonal.

On a tout d'abord effectué un dosage d'Allonal dans des comprimés. Les courbes d'étalonnage ont été tracées pour six maximums respectivement à 5,67  $\mu$ , 5,80  $\mu$ , 5,86  $\mu$ , 6,04  $\mu$ , 6,26  $\mu$  et à 8,73  $\mu$ . On part d'une solution du corps pur dans le chloroforme à 4,0 % que l'on dilue suivant une progression géométrique de raison 1/2.

Le tableau suivant et la fig. 47 donnent les valeurs de l'étalonnage.

| Concentration % | Transmission |            |            |            |            |            |
|-----------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                 | 5,67 $\mu$   | 5,80 $\mu$ | 5,86 $\mu$ | 6,04 $\mu$ | 6,26 $\mu$ | 8,73 $\mu$ |
| 4,00            | 13,5         | 2,81       | 1,84       | 4,34       | 17,3       | 15,0       |
| 2,00            | 33,3         | 11,6       | 11,5       | 15,6       | 40,4       | 36,8       |
| 1,00            | 54,5         | 28,5       | 31,8       | 37,8       | 63,3       | 59,8       |
| 0,50            | 70,2         | 51,2       | 55,1       | 61,5       | 78,9       | 77,3       |
| 0,25            | 85,2         | 71,2       | 74,5       | 78,7       | 86,4       | 88,0       |
| Solvant pur     | 100          | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |



Les dosages des comprimés ont été effectués sur deux prises d'essai de 0,1559 g et de 0,1820 g après pulvérisation de 10 comprimés d'un poids moyen de 0,1780 g. Après extraction répétée de la poudre par du chloroforme pur, on filtre et on amène à 20 cm<sup>3</sup>. Les résultats sont présentés dans le tableau que voici.

| $\lambda$  | 1 <sup>er</sup> essai 0,1559 g |               | 2 <sup>me</sup> essai 0,1820 g |               |
|------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
|            | Transmission                   | Concentration | Transmission                   | Concentration |
|            |                                |               |                                |               |
| 5,67 $\mu$ | 64,1                           | 0,679         | 60,8                           | 0,775         |
| 5,80 $\mu$ | 38,9                           | 0,702         | 34,3                           | 0,810         |
| 5,86 $\mu$ | 45,7                           | 0,680         | 40,7                           | 0,770         |
| 6,04 $\mu$ | 52,2                           | 0,675         | 47,5                           | 0,760         |
| 6,26 $\mu$ | 72,0                           | 0,710         | 70,4                           | 0,765         |
| 8,73 $\mu$ | 68,5                           | 0,730         | 65,3                           | 0,815         |
|            |                                | Moyenne 0,696 |                                | Moyenne 0,783 |

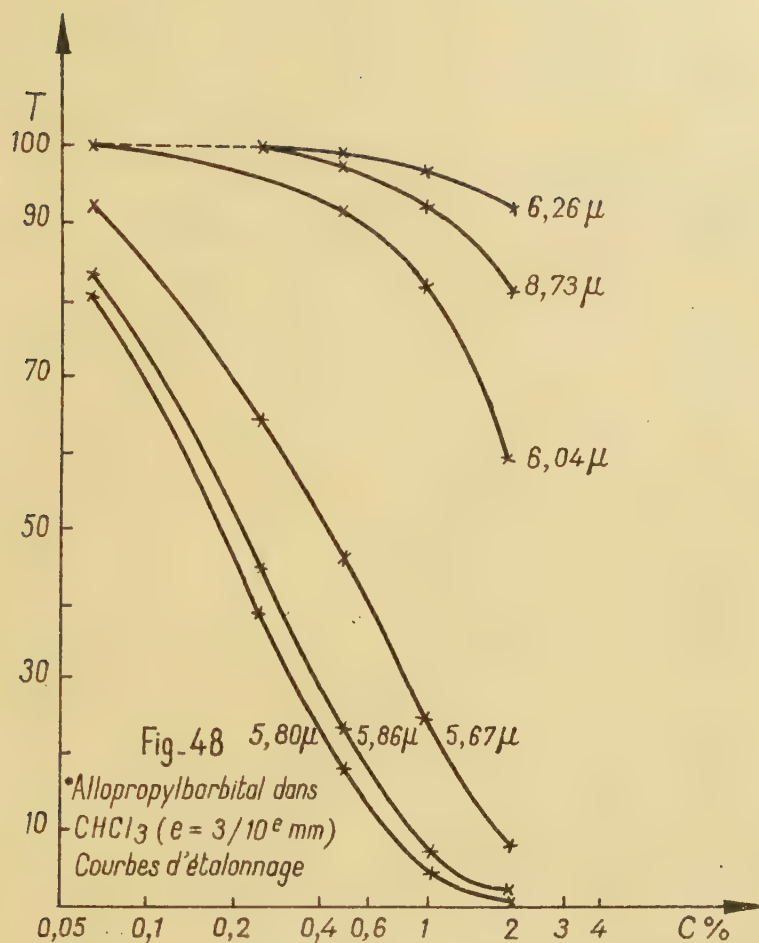
Par comprimé, le premier essai conduit à 159 mg, le deuxième à 153 mg. Le résultat est convenable puisque les comprimés devaient contenir 160 mg.

Dosage de l'Allopropylbarbital et de l'Amidopyrine dans l'Allonal.

On procède ensuite à un dosage des deux constituants dans l'Allonal. Pour l'acide allylisopropylbarbiturique P.F. = 142°C (Kofler) les courbes d'étalonnage ont été tracées pour les trois maximums à 5,67  $\mu$ , 5,80  $\mu$  et 5,86  $\mu$  et pour les trois longueurs d'onde 6,04  $\mu$ , 6,26  $\mu$ , et 8,73  $\mu$ . Ces dernières longueurs d'onde correspondent à trois bandes intenses de l'amidopyrine et ne présentent qu'une faible absorption pour l'acide allylisopropylbarbiturique. Elles sont donc favorables. On part d'une solution de l'acide pur dans le chloroforme à 2 %, que l'on dilue suivant une progression géométrique de raison 1/3.

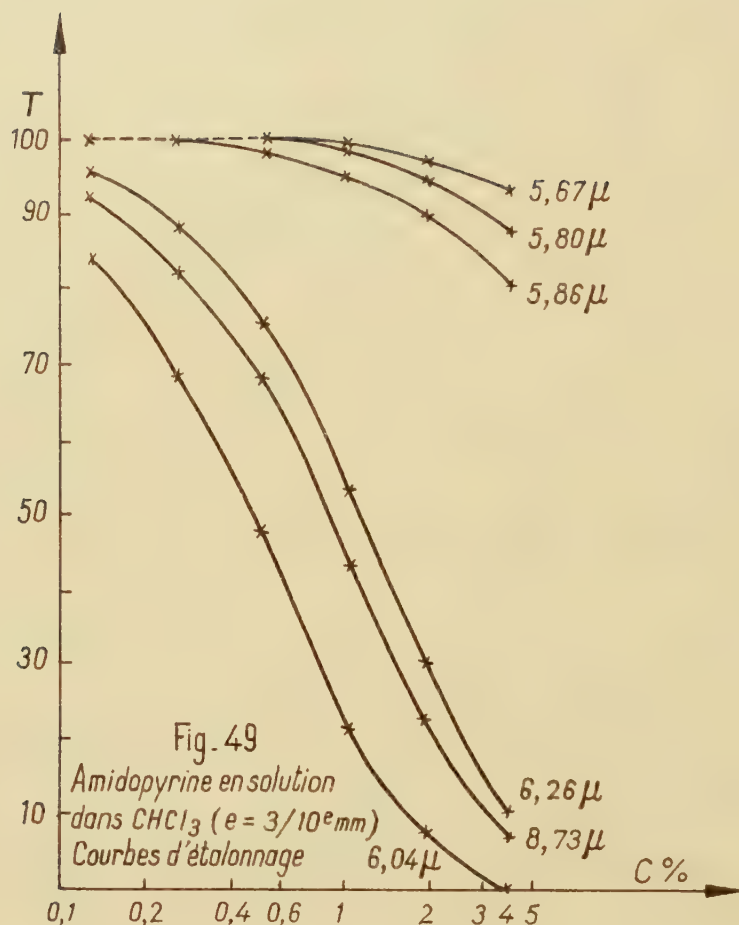
Le tableau suivant et la fig. 48 rassemblent les données de l'étalonnage.

| Concentration % | Transmission |            |            |            |            |            |
|-----------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                 | 5,67 $\mu$   | 5,80 $\mu$ | 5,86 $\mu$ | 6,04 $\mu$ | 6,26 $\mu$ | 8,73 $\mu$ |
| 2,000           | 8,33         | 1,32       | 1,87       | 60,3       | 93,4       | 84,0       |
| 1,000           | 24,6         | 6,93       | 6,60       | 80,8       | 96,7       | 92,4       |
| 0,500           | 45,9         | 20,2       | 23,0       | 91,6       | 98,5       | 96,7       |
| 0,250           | 64,1         | 41,8       | 45,6       | -          | 99,5       | 100        |
| 0,125           | 80,8         | 63,9       | 68,4       | 98,4       | 100        | 100        |
| 0,0625          | 91,7         | 81,5       | 83,8       | 100        | 100        | 100        |
| Solvant pur     | 100          | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |



On a tracé de la même façon les courbes d'étalonnage de l'amidopyrine  
P.F. = 108°C (Kofler) en partant d'une solution à 4,0 %. Voir tableau et  
fig. 49.

| Concentration % | Transmission |        |        |        |        |        |
|-----------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                 | 6,04 μ       | 6,26 μ | 8,73 μ | 5,67 μ | 5,80 μ | 5,86 μ |
| 4,000           | 1,85         | 10,1   | 6,19   | 92,7   | 87,3   | 79,7   |
| 2,000           | 7,52         | 31,8   | 23,0   | 97,3   | 94,8   | 90,5   |
| 1,000           | 23,6         | 54,1   | 45,2   | 98,7   | 97,6   | 95,5   |
| 0,500           | 48,9         | 77,6   | 69,7   | 100    | 99,7   | 98,7   |
| 0,250           | 69,8         | 89,1   | 83,7   | 100    | 100    | 99,7   |
| 0,125           | 83,8         | 94,4   | 92,0   | 100    | 100    | 100    |
| Solvant pur     | 100          | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |



Au moyen de ces courbes d'étalonnage et à partir des transmissions pour les solutions d'Allonal du tableau de la page 139 on peut calculer le pourcentage des constituants par itération. Les résultats sont réunis pour différents couples de longueurs d'onde dans le tableau suivant.

| Valeur théorique |         | Valeur trouvée<br>5,67 $\mu$ et 6,26 $\mu$ | Valeur trouvée<br>5,67 $\mu$ et 8,73 $\mu$ | Valeur trouvée<br>5,80 $\mu$ et 6,04 $\mu$ | Valeur trouvée<br>5,86 $\mu$ et 6,04 $\mu$ |
|------------------|---------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1 %              | 0,625 g | 0,760 g                                    | 0,650 g                                    | 0,620 g                                    | 0,620 g                                    |
|                  | 0,375 g | 0,352 g                                    | 0,355 g                                    | 0,373 g                                    | 0,370 g                                    |
| 2 %              | 1,250 g | 1,470 g                                    | 1,210 g                                    | 1,240 g                                    | 1,240 g                                    |
|                  | 0,750 g | 0,720 g                                    | 0,730 g                                    | 0,728 g                                    | 0,740 g                                    |
| 0,5 %            | 0,313 g | 0,465 g                                    | 0,356 g                                    | 0,315 g                                    | 0,315 g                                    |
|                  | 0,188 g | 0,192 g                                    | 0,192 g                                    | 0,188 g                                    | 0,185 g                                    |
| 0,25 %           | 0,156 g | 0,306 g                                    | 0,175 g                                    | 0,157 g                                    | 0,156 g                                    |
|                  | 0,094 g | 0,094 g                                    | 0,0938g                                    | 0,094 g                                    | 0,096 g                                    |
| 4,0 %            | 2,500 g | 2,97 g                                     | 2,48 g                                     |                                            |                                            |
|                  | 1,500 g | 1,49 g                                     | 1,49 g                                     |                                            |                                            |

On voit sur le tableau que le maximum pour l'amidopyrine à 6,26  $\mu$  ne donne pas des résultats corrects, vraisemblablement à cause de la proximité d'une bande du solvant pur. Les autres maximums pour l'amidopyrine à 6,04  $\mu$  et à 8,73  $\mu$  et les trois maximums pour l'acide allylisopropylbarbiturique à 5,67  $\mu$ , 5,80  $\mu$  et à 5,86  $\mu$  présentent des résultats intéressants. Les meilleurs couples de longueurs d'onde pour le dosage sont 5,80  $\mu$  et 6,04  $\mu$  et 5,86  $\mu$  et 6,04  $\mu$ .

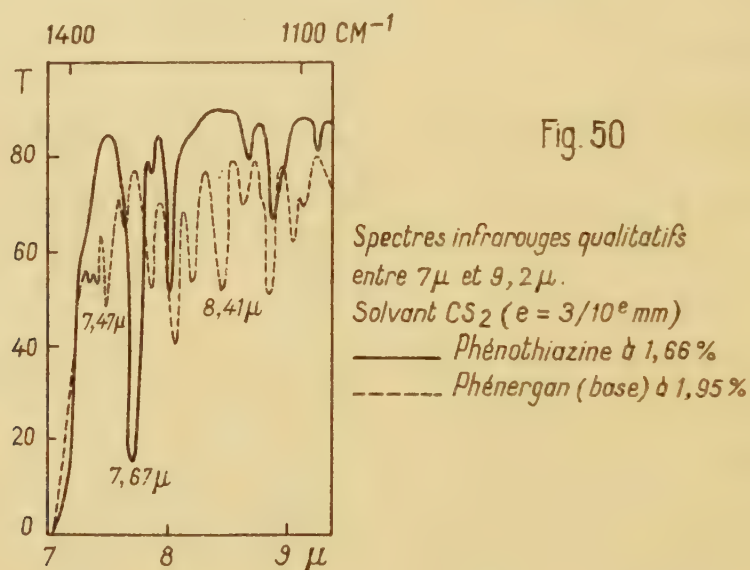
Avec le premier on trouve une moyenne de 62,5 % d'amidopyrine et de 37,2 % d'acide allylisopropylbarbiturique.

Pour le second 62,4 % d'amidopyrine et 37,4 % d'acide allylisopropylbarbiturique.

Les résultats sont remarquables puisque l'Allonal doit en théorie contenir 62,5 % et 37,5 % de l'un et de l'autre.

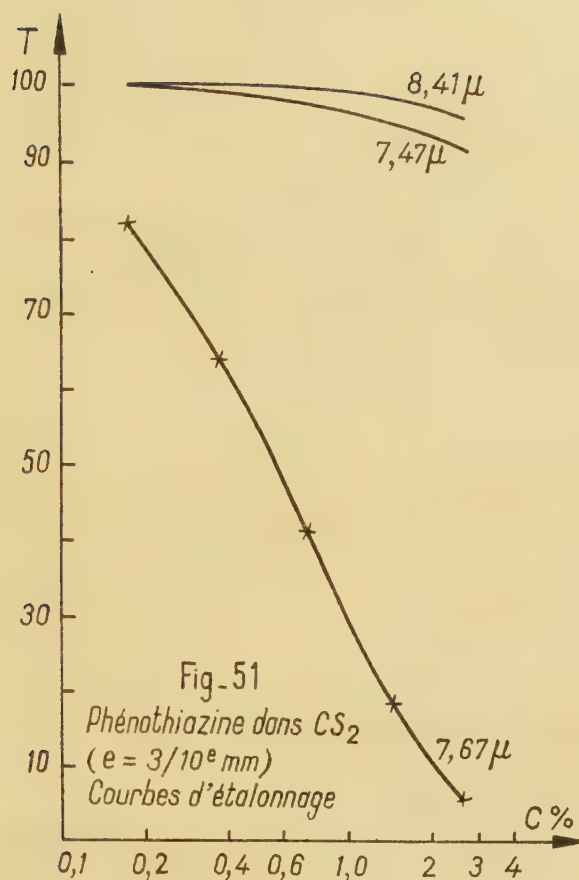
# DOSAGE DE PHÉNOTHIAZINE ET DE PHÉNERGAN EN MÉLANGE.

A cause de leur structure moléculaire voisine le dosage des mélanges de la phénothiazine et du Phénergan (chlorhydrate de prométhazine) présente par voie chimique usuelle un obstacle difficile à surmonter. La comparaison des spectres infrarouges des bases en solution dans le sulfure de carbone à 2 % montre que les deux maximums du phénergan à  $7,47\mu$  et à  $8,41\mu$  et que le maximum à  $7,67\mu$  de la phénothiazine sont convenables pour le dosage des deux corps en présence. La phénothiazine n'absorbe presque pas à  $7,47\mu$  et à  $8,41\mu$ . De son côté le phénergan absorbe peu à  $7,67\mu$ .



Les courbes d'étalonnage ont été tracées pour la phénothiazine [ P.F =  $185^\circ C$  (Kofler) ] à la longueur d'onde du maximum de  $7,67\mu$  et aux longueurs d'onde de  $7,47\mu$  et  $8,41\mu$  à partir d'une solution dans le sulfure de carbone à 2,731 %. (Pour la technique et les résultats cf. p.125, tableau et figure 40). Les résultats sont réunis pour les trois longueurs d'onde dans le tableau qui suit et la figure 51. On présente également les transmissions avant correction de la transmission du solvant pur à 100 %.

| Concentration % | Transmission |      |           |      |           |      |
|-----------------|--------------|------|-----------|------|-----------|------|
|                 | $7,67\mu$    |      | $7,47\mu$ |      | $8,41\mu$ |      |
| 2,731           | 5,5          | 6,0  | 79,8      | 91,7 | 86,1      | 96,6 |
| 1,365           | 18,5         | 20,7 | 83,8      | 96,3 | 88,2      | 99,0 |
| 0,683           | 38,7         | 43,6 | 85,1      | 97,8 | 88,3      | 99,1 |
| 0,341           | 58,8         | 66,4 | 86,0      | 98,9 | 89,1      | 100  |
| 0,171           | 72,1         | 81,5 | 87,0      | 100  | 89,1      | 100  |
| 0,085           | 80,5         | 90,8 | 87,0      | 100  | 89,1      | 100  |
| Solvant pur     | 88,5         | 100  | 87,0      | 100  | 89,1      | 100  |



Pour le Phénergan les courbes d'étalonnage sont tracées pour les mêmes longueurs d'onde à partir d'une solution dans le sulfure de carbone à 3,303 % de la base isolée. (Pour la technique et les résultats cf. page 128 tableau et figure 42).

On retrouve les résultats pour les trois bandes dans le tableau ci-dessous et la figure 52.

| Concentration % | Transmission |      |        |      |        |      |
|-----------------|--------------|------|--------|------|--------|------|
|                 | 7,47 μ       |      | 8,41 μ |      | 7,67 μ |      |
| 3,303           | 29,2         | 33,6 | 33,5   | 37,4 | 66,5   | 74,6 |
| 1,652           | 49,5         | 56,8 | 53,0   | 59,1 | 76,8   | 86,2 |
| 0,826           | 67,0         | 76,6 | 70,0   | 78,7 | 83,3   | 93,5 |
| 0,413           | 76,0         | 86,8 | 79,0   | 88,8 | 85,8   | 96,3 |
| 0,207           | 81,5         | 93,2 | 84,5   | 94,5 | 88,0   | 98,8 |
| Solvant pur     | 87,6         | 100  | 89,5   | 100  | 89,1   | 100  |



En opérant par itération on trouve les résultats réunis dans le tableau ci-après.

| Valeurs théoriques % |               | Valeurs obtenues %              |               |                                 |               |
|----------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
|                      |               | Couple 7,47 $\mu$<br>7,67 $\mu$ |               | Couple 8,41 $\mu$<br>7,67 $\mu$ |               |
| Phénergan<br>(base). | Phénothiazine | Phénergan<br>(base).            | Phénothiazine | Phénergan<br>(base).            | Phénothiazine |
| 0,632                | 0,625         | 0,580                           | 0,618         | 0,610                           | 0,612         |
| 1,26                 | 1,25          | 1,15                            | 1,17          | 1,24                            | 1,17          |
| 2,528                | 2,500         | 2,37                            | 2,40          |                                 |               |
| 0,248                | 0,625         | 0,240                           | 0,618         | 0,265                           | 0,618         |
| 0,750                | 0,251         | 0,805                           | 0,277         | 0,810                           | 0,281         |
| 1,500                | 0,501         | 1,480                           | 0,500         | 1,480                           | 0,500         |
| 3,00                 | 1,002         | 3,03                            | 1,02          | 3,10                            | 1,00          |

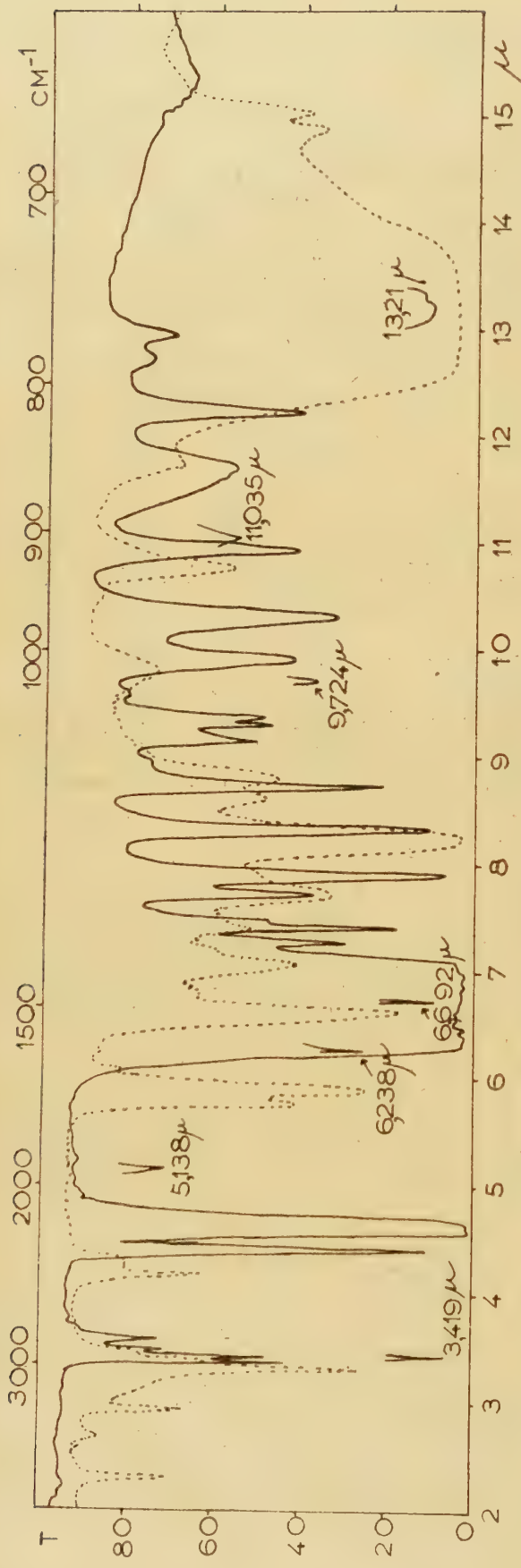


Fig. 53.- Spectres infrarouges  
 — disulfure de tétraéthylthiurame dans CS<sub>2</sub> à 2,15 g/100 cm<sup>3</sup> (e = 3/10e mm).  
 ..... acide éthyl-5 (méthyl-1', butyl-1'')-5 thiobarbiturique (Nesdonal recristallisé)  
 dans CHCl<sub>3</sub> pur à 2% (e = 1/10e mm).

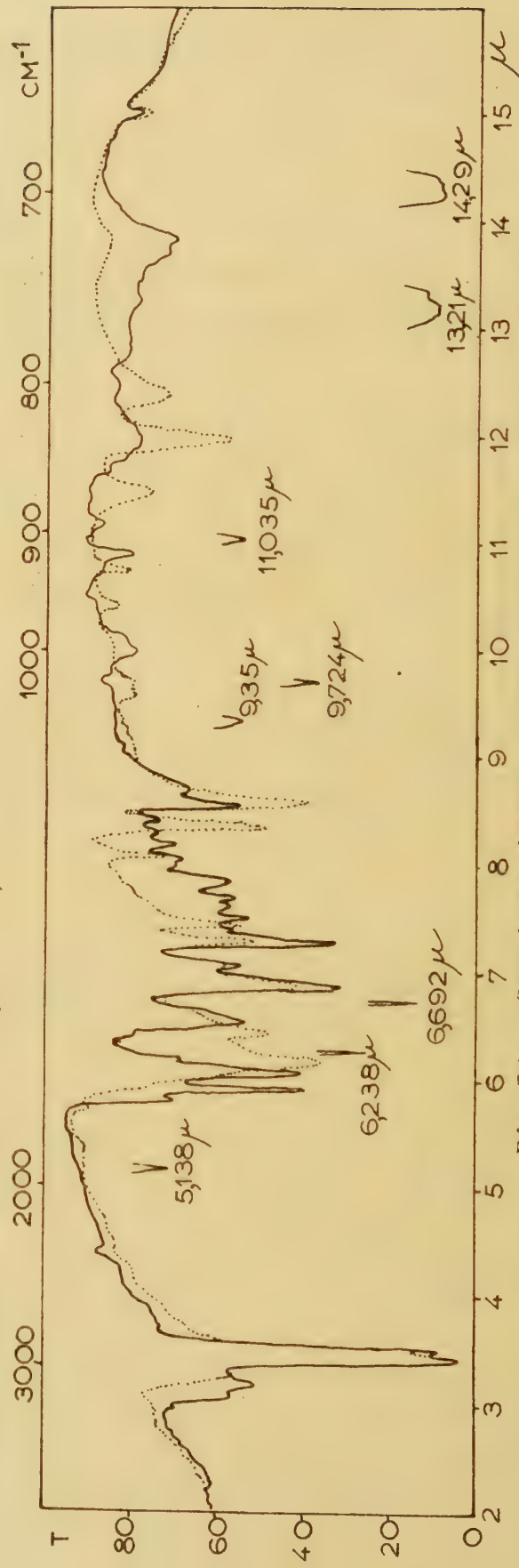
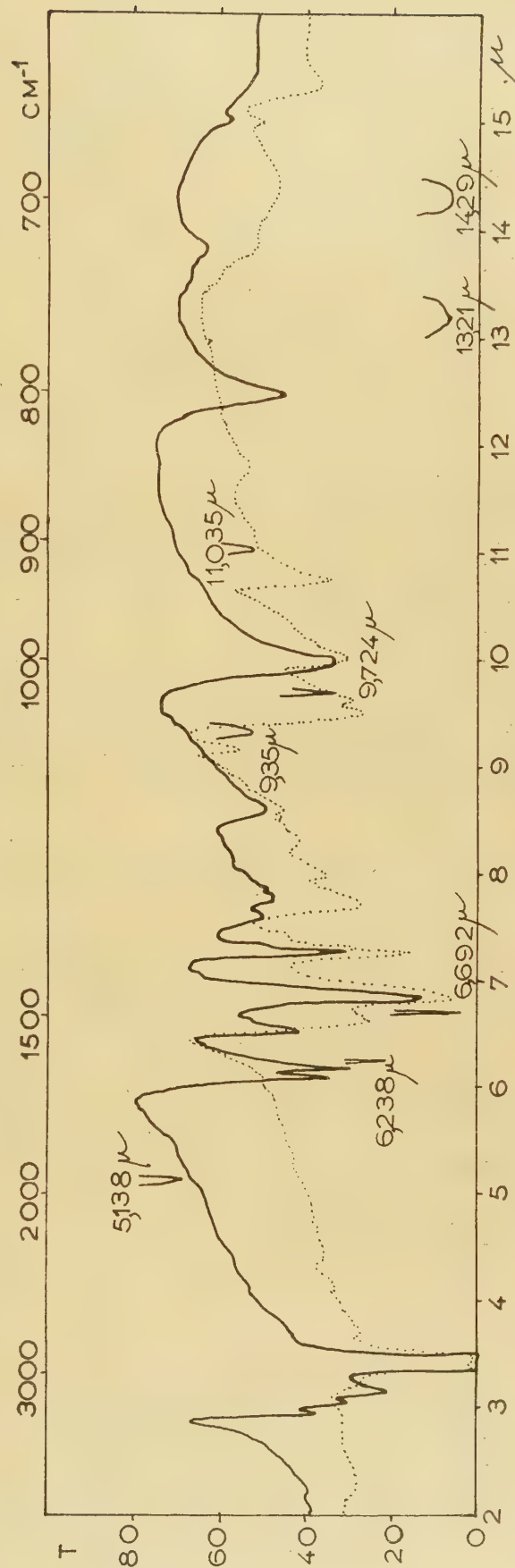
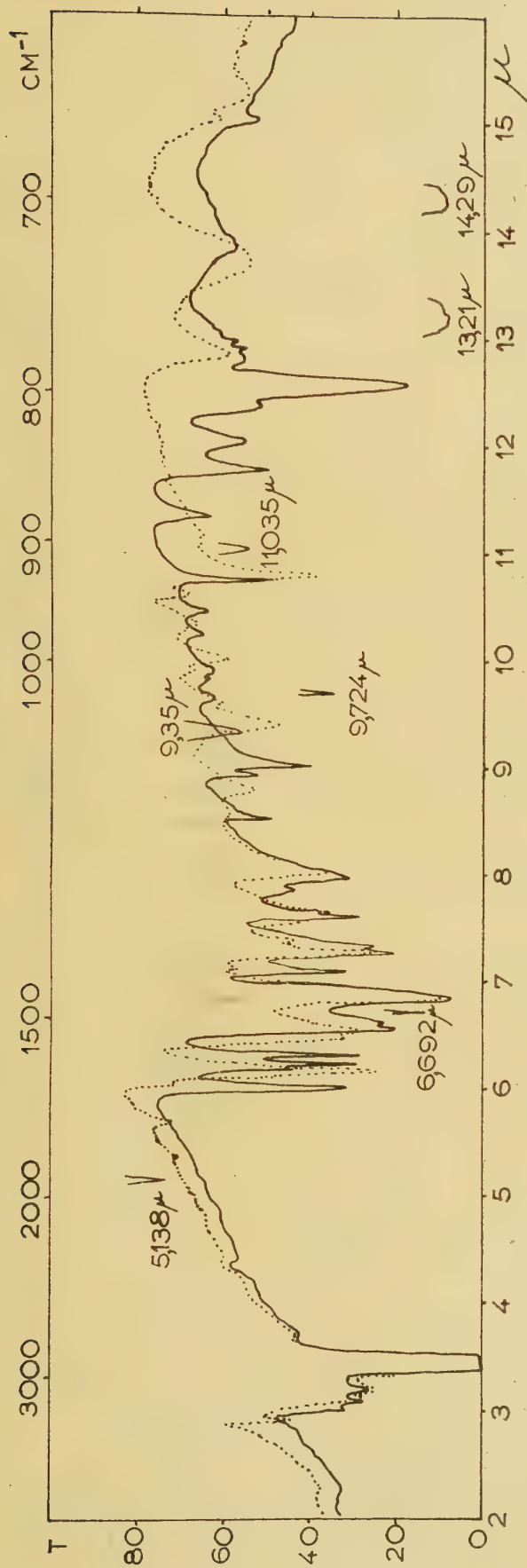


Fig. 54.- Spectres infrarouges. Suspension dans le Nujol  
 — acide allyl-5 (cyclohexényl-2)-5 thiobarbiturique (Kemithal) recristallisé  
 ..... méthyl-6 thio-2 uracile



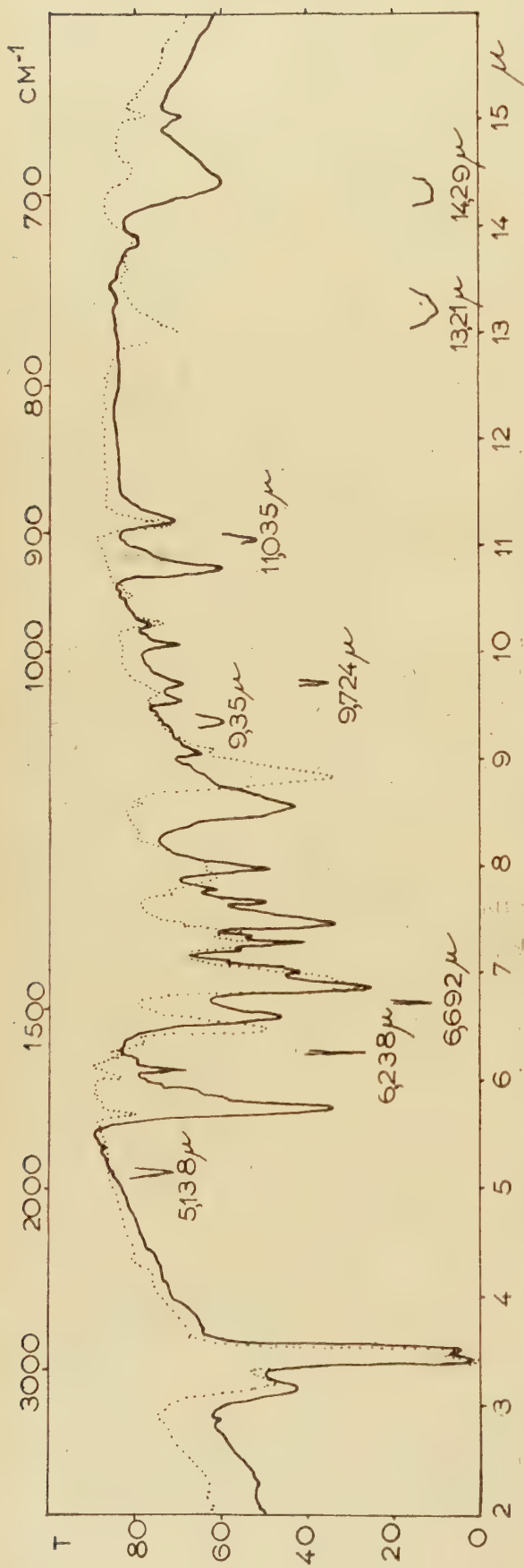


Fig. 57.- Spectres infrarouges. Suspension dans le Nujol  
 — allyl-3 thio-2 hydantoïne (recrystallisé)  
 ..... diméthyl-5-5 dithio-2-4 hydantôïne (recrystallisé)

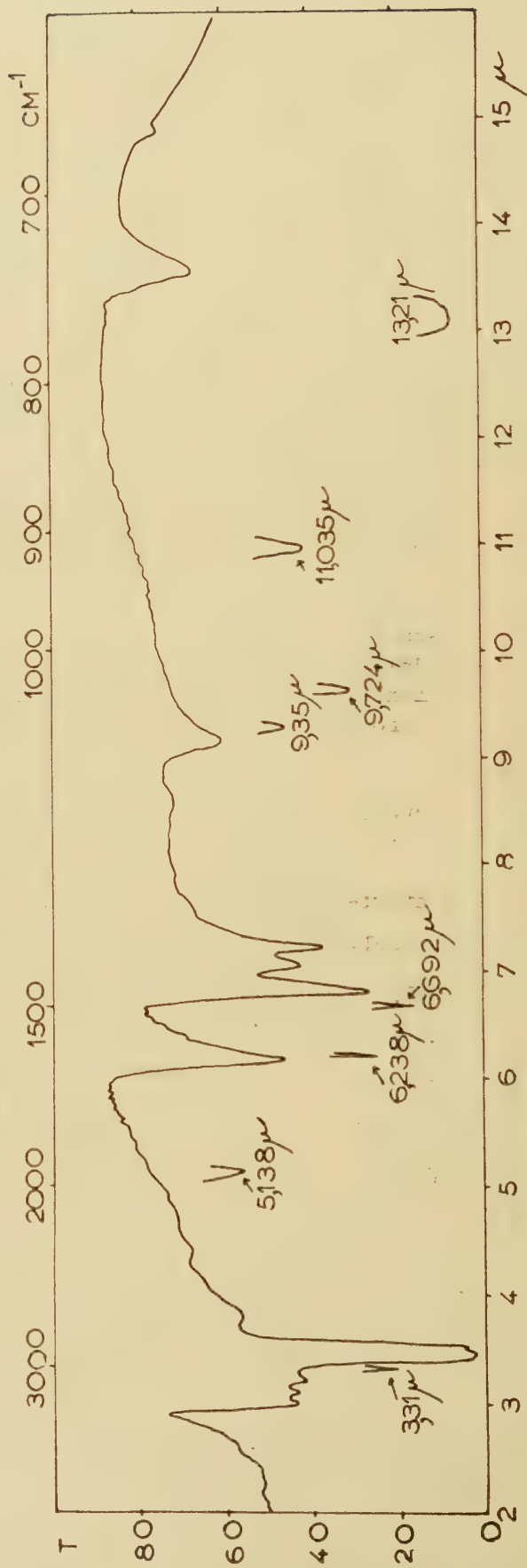


Fig. 58.- Spectre infrarouge. Thiourée en suspension dans le Nujol

## CONCLUSIONS

---

Au cours de nos recherches sur les possibilités d'utilisation de la spectrophotométrie d'absorption dans l'analyse des médicaments nous avons pu mettre en évidence une action destructrice du cuivre sur certains corps organiques sulfurés en solution dans des milieux polaires et non polaires. Cette réaction se manifeste de telle sorte que le spectre ultraviolet initial de la solution en expérience varie continuellement au cours du temps, tant que la substance est au contact du cuivre, métal ou sel. D'autres métaux, tels que le zinc, l'étain, le plomb ne présentent pas cette action.

Au cours de la réaction nous avons rencontré des points isosbestiques, surtout dans l'alcool isopropylique et au commencement de la réaction. En ces points du spectre l'absorption ne change pas au cours de l'évolution du phénomène. Quelquefois les produits de destruction ne présentent aucune absorption dans l'ultraviolet.

Les composés sur lesquels nous avons étudié l'action du cuivre sont les suivants :

Acide éthyl-5 (méthyl-1' butyl-1')-5 thio-2 malonylurée,

Acide allyl-5 (cyclohexényl-2)-5 thio-2 malonylurée,

Thiourée,

Allylthiourée,

Méthyl-6 thio-2 uracile,

Allyl-3 thio-2 hydantoïne,

Diméthyl-5-5 dithio-2-4 hydantoïne,

Thiosemicarbazide,

Disulfure de tétraéthyl thiurame,

Mercapto-2 thiazoline,

Thiosemicarbazone de l'acétylamino benzaldéhyde.

Nous avons mis en évidence une action particulière sur le diméthylamino - 2 (  $\beta$  -diéthylaminoéthoxy)-2' benzothiazole (Astérol).

En solution dans l'alcool isopropylique les corps soufrés suivants ne se modifient pas sous l'action du cuivre : dibenzo-parathiazine, sulfanilamide, thiophène, amino-2 thiazole, sulfure de carbone.

A part l'Astérol sur lequel le cuivre a une action particulière assez différente de celle de la plupart des corps étudiés, les composés qui se détruisent possèdent les groupements soit  $\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{NH}-$  soit  $\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{S}-$ . Le cuivre n'a au-

cune action sur le sulfure de carbone. Il apparaît donc que le groupement vulnérable est le groupement  $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-$  moins stable que  $\text{S}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}$

L'action se manifeste dans plusieurs solvants. C'est ainsi qu'on a pu le démontrer pour le disulfure de tétraéthyl thiurame dans les solvants suivants : éther, chloroforme, cyclohexane, alcool isopropylique, benzène, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, méthanol, éthanol, hexane, pentane, dioxane, xylène.

Avec divers composés nous avons réalisé des expériences soit dans le cyclohexane (solvant non polaire), soit dans l'alcool isopropylique (solvant polaire). Il apparaît alors que la destruction prend des allures différentes dans les deux solvants.

L'action du cuivre a un aspect catalytique. Pour l'acide éthyl-5 (méthyl-1' butyl-1')-5 thio-2 malonylurée nous avons ainsi montré l'influence de la surface du cuivre. Le plus souvent le cuivre ne change apparemment pas. Pourtant avec quelques composés la surface paraît s'attaquer, se noircir (thiourée, allylthiourée). Si l'on double la surface, la vitesse est doublée. Pour le disulfure de tétraéthyl thiurame nous avons pu mettre en évidence l'influence du poids du cuivre, de la température et de la concentration sur la vitesse de la réaction. La destruction cesse lorsque la substance est soustraite à l'action du cuivre.

Nous avons pu démontrer que la transformation est une réaction du premier ordre. Nous l'avons vérifié pour l'acide allyl-5 (cyclohexényl-2)-5 thio-2 malonylurée dans le cyclohexane, la thiourée et le méthylthiouracile dans l'alcool isopropylique, l'allylthiohydantoïne dans le cyclohexane et la diméthylldithio-hydantoïne dans l'alcool isopropylique.

Nous avons en effet trouvé une relation linéaire entre  $\log A$  et le temps aux longueurs d'onde des maximums.

Nous avons tenté d'utiliser l'action du cuivre en analyse.

1°) - Dosage colorimétrique du disulfure de tétraéthyl thiurame, en utilisant la couleur jaune (max. à 434 m $\mu$ ) qui se produit au contact du cuivre. Nous avons créé des méthodes et tracé des courbes d'étalonnage dans trois solvants, acétone, cyclohexane et méthanol.

2°) - Dosage spectrophotométrique de deux corps en mélange lorsque l'un d'eux est totalement détruit par le cuivre, alors que le deuxième ne réagit pas. Nous avons ainsi dosé la dibenzoparathiazine et la thiourée en mélange.

Pour la plupart des corps soumis à l'action du cuivre nous avons présenté les spectres qualitatifs ultraviolets et infrarouges. Nous avons également pu montrer que les substances étudiées suivent la loi de Beer dans l'ultraviolet dans des zones de concentration allant de 100 à 1500  $\mu$ g. La diméthyl-5-5 di-thio-2-4 hydantoïne fait exception pour la plupart des longueurs d'onde.

La spectrophotométrie infrarouge permettant une différenciation remarquable entre corps très voisins, paraît devoir rendre des services en analyse quantitative. Nous avons pu montrer que cette technique peut s'appliquer parfaitement au contrôle des médicaments. Nous avons dosé dans des comprimés ou dragées, l'éthyldithiourame, la phénothiazine, la prométhazine, la diéthazine, le méthylsulfate de diphényldramine et l'Allonal avec une erreur relative inférieure à 4 % et même 2 % dans les meilleures conditions.

Enfin nous avons également donné des exemples de dosage de deux corps en mélange, dihydron et papavérine dans des ampoules et dans des suppositoires, allopropylbarbital et amidopyrine dans l'Allonal et Phénergan accompagné de phénothiazine.

## BIBLIOGRAPHIE

1. MELION (M.G.) - Analytical Absorption Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950
2. DANIELS (F.) - Outlines of Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.
3. LOTHIAN (G.F.) - Absorption Spectrophotometry, Hilger & Watts, Londres 1949.
4. CASTILLE (A.) et - Bull. Soc. Chim. Biol., 1924, 6, p.299.  
HENRI (V.) -
5. STUCKEY (R.E.) - J. Pharm. Pharmacol., 1952, 4, p.345.
6. FLEURY (P.) et - Annal. pharm. franç., 1945, 3, p.14.  
COURTOIS (J.)
7. GUY (J.) - Rev. gén. des Sc., 1950, 57 p. 107.
8. WILLIAMS (van - Rev. Sc. Instrum., 1948, 19, p.135.  
Zandt)
9. LECOMTE (J.) - Le rayonnement infrarouge. Gauthier-Villars, édit., Paris, 1948.
10. BERTON (A.) - Rev. gén. des Sc., 1950, 57, p.262.
11. *ibid.* - Annal. pharm. franç. , 1953, 11, p.29
12. TORKINGTON et - Trans. Faraday Soc., 1945, 41, p.184.  
THOMPSON

# TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| PREMIERE PARTIE. <u>SPECTROPHOTOMETRIE DANS L'ULTRAVIOLET.</u>                  | 3  |
| <u>GENERALITES SUR LA SPECTROPHOTOMETRIE.</u>                                   | 4  |
| Nature de l'absorption.                                                         | 5  |
| Les lois d'absorption et les relations qui en découlent.                        | 5  |
| Choix de la longueur d'onde.                                                    | 8  |
| Détermination de deux substances présentes simultanément dans la même solution. | 8  |
| Validité de la loi de LAMBERT-BEER.                                             | 9  |
| Facteurs importants en spectrophotométrie.                                      | 10 |
| Solvant.                                                                        | 10 |
| Influence du pH.                                                                | 10 |
| Température.                                                                    | 12 |
| Autres causes d'erreurs.                                                        | 13 |
| Points fixes. Points isosbestiques.                                             | 13 |
| Qualité du matériel.                                                            | 14 |
| <u>APPAREILLAGE ET SOLVANTS UTILISES AU COURS DE CE TRAVAIL.</u>                | 15 |
| Appareillage.                                                                   | 15 |
| Spectrophotomètre.                                                              | 15 |
| Contrôle du cadran des longueurs d'onde.                                        | 15 |
| Contrôle périodique de la mesure de la transmission.                            | 16 |
| Cuves.                                                                          | 16 |
| Solvants.                                                                       | 16 |
| Cyclohexane.                                                                    | 16 |
| Ether de pétrole.                                                               | 18 |
| Alcool isopropylique.                                                           | 10 |

PREMIERES EXPERIENCES SUR LES COMPOSES SULFURES.

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Penthiobarbital (acide).                                    | 19 |
| Influence du solvant.                                       | 19 |
| Mise en évidence d'une décomposition du produit étudié.     | 22 |
| Etude de l'action du cuivre en présence de divers solvants. | 28 |
| Solution dans le cyclohexane.                               | 28 |
| Solution dans l'eau.                                        | 32 |
| Solution dans l'alcool isopropylique.                       | 36 |
| Pentothal (acide).                                          | 36 |
| Nesdonal (acide).                                           | 38 |
| Solution dans l'éther de pétrole.                           | 39 |
| Influence de la surface du cuivre.                          | 42 |
| Solution dans le cyclohexane.                               | 42 |
| Autre essai dans le cyclohexane à partir de Nesdonal.       | 43 |
| Solution dans l'alcool isopropylique.                       | 46 |
| Essais avec d'autres métaux ou avec des sels.               | 46 |

ETUDE SYSTEMATIQUE DE L'ACTION DU CUIVRE SUR DIVERS COMPOSES SULFURES.

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| Kemithal (acide).                  | 49 |
| Préparation de l'acide.            | 49 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. | 49 |
| Etude dans le cyclohexane.         | 52 |
| Thiourée.                          | 55 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. | 55 |
| Allylthiourée.                     | 57 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. | 57 |
| Thiosemicarbazide.                 | 59 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. | 59 |
| Méthylthiouracile.                 | 61 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. | 61 |

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| Allylthiohydantoïne. _____               | 64 |
| Etude dans l'alcool isopropylique. _____ | 64 |
| Cyclohexane. _____                       | 65 |
| Diméthylldithiohydantoïne. _____         | 67 |
| Alcool isopropylique. _____              | 67 |
| Cyclohexane. _____                       | 70 |
| Mercapto-2 thiazoline. _____             | 72 |
| Alcool isopropylique. _____              | 72 |
| Cyclohexane. _____                       | 73 |
| Livazone. _____                          | 75 |
| Alcool isopropylique. _____              | 75 |
| Disulfirame. _____                       | 77 |
| Alcool isopropylique. _____              | 77 |
| Cyclohexane. _____                       | 79 |
| Astérol. _____                           | 81 |
| Alcool isopropylique. _____              | 81 |
| Composés divers. _____                   | 83 |
| Thiophène. _____                         | 83 |
| Alcool isopropylique. _____              | 83 |
| Sulfanilamide. _____                     | 84 |
| Alcool isopropylique. _____              | 84 |
| Phénothiazine. _____                     | 84 |
| Alcool isopropylique. _____              | 85 |
| Amino-2 thiazole. _____                  | 85 |
| Alcool isopropylique. _____              | 86 |
| Cyclohexane. _____                       | 86 |
| Sulfure de carbone. _____                | 87 |
| Alcool isopropylique. _____              | 87 |

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ESSAIS D'ANALYSE QUANTITATIVE.                                                                                    | 87  |
| Dosage d'une seule substance.                                                                                     | 87  |
| Absorption simple.                                                                                                | 87  |
| Phénothiazine.                                                                                                    | 88  |
| Penthiobarbital (acide).                                                                                          | 89  |
| Méthylthiouracile.                                                                                                | 90  |
| Kémithal (acide).                                                                                                 | 91  |
| Thiourée.                                                                                                         | 92  |
| Disulfirame.                                                                                                      | 93  |
| Sulfanilamide.                                                                                                    | 94  |
| Allylthiourée.                                                                                                    | 95  |
| Allylthiohydantoïne.                                                                                              | 95  |
| Thiosemicarbazide.                                                                                                | 96  |
| Diméthyldithiohydantoïne.                                                                                         | 97  |
| Mercapto-2 thiazoline.                                                                                            | 98  |
| Thioacétazone.                                                                                                    | 99  |
| Résumé.                                                                                                           | 101 |
| Utilisation de l'action du cuivre au dosage colorimétrique du disulfirame.                                        | 102 |
| Généralités.                                                                                                      | 102 |
| Observations préliminaires.                                                                                       | 103 |
| Poids de cuivre.                                                                                                  | 103 |
| Température.                                                                                                      | 104 |
| Concentration de disulfirame.                                                                                     | 104 |
| Dosage proprement dit.                                                                                            | 105 |
| Acétone.                                                                                                          | 105 |
| Cyclohexane.                                                                                                      | 106 |
| Méthanol.                                                                                                         | 107 |
| Dosage de deux substances en mélange.                                                                             | 108 |
| Par différence d'absorption.                                                                                      | 108 |
| Diméthyldithiohydantoïne et thiosemicarbazide                                                                     | 108 |
| Thiourée et Phénothiazine.                                                                                        | 109 |
| Essai d'utilisation de l'action catalytique du cuivre pour le dosage de mélanges de thiourée et de phénothiazine. | 110 |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>DEUXIEME PARTIE. SPECTROPHOTOMETRIE DANS L'INFRAROUGE.</u>                                                   | 113 |
| <u>INTRODUCTION.</u>                                                                                            | 113 |
| Appareillage et technique.                                                                                      | 114 |
| Analyse qualitative.                                                                                            | 116 |
| Analyse quantitative de produits simples.                                                                       | 116 |
| Courbes d'étalonnage.                                                                                           | 117 |
| Dosage proprement dit.                                                                                          | 117 |
| Dosage de deux corps en mélange.                                                                                | 118 |
| Calcul par itération de la concentration de chacun<br>des constituants d'un mélange de deux corps.              | 119 |
| <u>RESULTATS OBTENUS.</u>                                                                                       | 122 |
| Dosage du disulfirame.                                                                                          | 122 |
| Dosage de la phénothiazine.                                                                                     | 124 |
| Dosage de la diéthazine.                                                                                        | 126 |
| Dosage de la prométhazine.                                                                                      | 128 |
| Dosage du méthylsulfate de diphényldramine.                                                                     | 130 |
| Etude d'un mélange de papavérine et de dihydrone.                                                               | 133 |
| Essai sur un mélange synthétique.                                                                               | 136 |
| Dosage dans des ampoules.                                                                                       | 137 |
| Dosage dans des suppositoires.                                                                                  | 138 |
| Etude de l'acide allylisopropylbarbiturique et de<br>l'amidopyrine dans leur combinaison moléculaire "Allonal". | 138 |
| Dosage des comprimés d'Allonal.                                                                                 | 138 |
| Dosage de l'alloparylbarbital et de l'amidopyrine<br>dans l'Allonal.                                            | 140 |
| Dosage de phénothiazine et de Phénergan en mélange.                                                             | 144 |
| <u>COLLECTION DE SPECTRES INFRAROUGES.</u>                                                                      | 148 |
| <u>CONCLUSIONS.</u>                                                                                             | 151 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE.</u>                                                                                           | 154 |
| <u>TABLE DES MATIERES.</u>                                                                                      | 155 |





